

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER-New York • G. BLIX-Uppsala
C. DUVAL-Paris • F. FEIGL-Rio de Janeiro • J. HEYROVSKÝ-Praha
P. L. KIRK-Berkeley • H. LIEB-Graz • F. SCHNEIDER-New York
R. STREBINGER-Wien • C. L. WILSON-Belfast
M. K. ZACHERL-Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER-Philadelphia
R. BELCHER-Birmingham • N. D. CHERONIS-New York
F. HECHT-Wien • W. KIRSTEN-Uppsala • A. LACOURT-Bruxelles
W. C. McCRONE-Chicago • A. L. THOMPSON-Montreal
PH. W. WEST-Baton Rouge • M. L. WILLARD-State College

SCHRIFTFLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL-Wien

1954

MIT 180 ABBILDUNGEN



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1954

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 22. Dezember 1953.)

	Seite
Kuck, J. A., Patricia L. Altieri and Alma K. Towne. Use of the Garner Balance in the Investigation of Errors in the Carbon-Hydrogen Determination	1
Kuck, J. A. and Patricia L. Altieri. Dumas Nitrogen Determination with Decimilligramm Samples	17
Cropper, F. R. Micro Analytical Determination of Carbon and Hydrogen	25
Belcher, R. and J. W. Robinson. The Determination of Potassium on the Micro-Scale by the Phosphomolybdate Method	49
Micheel, F. und H. Schweppe. Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit acetyliertem Cellulosepapier	53
Tělučilová-Krestýnova, O. und Fr. Šantavý. Zur Frage der mikropolarographischen Bestimmung der Chloridionen in biologischen Flüssigkeiten	64
Flaschenträger, B. and Mrs. Samiha M. Abdel-Wahhab. Ein verbesserter Glasnagel zum Filtrieren	72
Schöniger, W. Die mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und Chlor oder Brom mittels Magnesiumaufschlusses. I.	74
Subba Rao, D., G. D. Shah and V. S. Pansare. Micro Determination of Active Hydrogen in Organic Compounds by Lithium-Aluminum Hydride	81
Feigl, F. and H. E. Feigl. Detection of Primary, Secondary, and Tertiary Amines with Fused Potassium Thiocyanate	85
Feigl, F. und V. Gentil. Eine neue Tüpfelreaktion für Zinn mit Morin	90
Feigl, F., V. Gentil und D. Goldstein. Nachweis von Zinn in Mineralien, Legierungen sowie in mit Zinnsalzen beschwerter Seide	93
Schöniger, W., H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim. Über eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Acetyl- und C-Methylgruppen ...	96
Belcher, R., Miss A. M. G. Macdonald and A. J. Nutten. The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds. III.	104
Haak, A. und Gertrude Wieser. Die Präzisions-Wägepipette nach Pregl zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten	117
Svoboda, O. und W. Prodingner. Photometrische Bestimmung von Zink mittels Indo-oxins	122

Wiesenberger, E. Eine Apparatur für die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen	127
Weisz, H. Ausführung von Trennungen in einem Tropfen	140
Bartelmus, Gertrude und F. Hecht. Zur Mikroanalyse von Germanium	148
Ballezo, H. und W. Schenk. Die mikroanalytische Barium-Strontium-Trennung durch selektive Anreicherung an einer Aluminiumoxydsäule und die amperometrische Titration des Bariums	163
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften	186
Buchbesprechungen	191

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 23. Februar 1954.)

Llacer, A. J. Titrimetric Semimicro Determination of Reducing Sugars in Wines and Liquors.....	193
Kuck, J. A. and Elizabeth C. Grim. The Silver Absorbent Method for Sulfur with Milligram and Decimilligram Samples	201
Guagnini, O. A. y E. E. Vonesch. Estudios sobre ácidos hydroxámicos. III. Microreconocimiento de hidroxilamina como formohidroxamato ferreo. Técnicas a la gota y en microtubo	211
Stehr, E. Ball and Socket Nitrometer with Integral Liquid-Leveling Device	213
Reinhardt, F. Papierchromatographische Trennung von Thiouracil-derivaten.....	219
Cropper, F. R., R. H. Reed and R. Rothwell. Determination of Nitrogen in Organic Compounds.....	223
Reichl, E. R. und J. E. Löffler. Inverse Retention	226
Corval, Mme M. et R. Viallard. Détermination du deutérium dans les composés organiques.....	231
Lacourt, A., G. Sommereyns et G. Wantier. Contamination artificielle des cuves chromatographiques. Effets qualitatifs et quantitatifs....	240
Pohl, F. A. Zur spektrochemischen Mikroanalyse von Stahl und Eisen	258
Schneider, Jr., Wm. A. and E. B. Sandell. Photometric Determination of Traces of Germanium After Carbon Tetrachloride Extraction	263
Bradacs, L. K., F. Feigl und F. Hecht. Über eine fluorometrische Bestimmung kleiner Mengen von Gallium	269
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften	277
Buchbesprechungen	289
Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations.....	295

Drittes und viertes Heft.

(Abgeschlossen am 10. Mai 1954.)

Kuck, J. A., Martha Daugherty and Doris K. Batdorf. The Potentiometric Determination of Chlorine in Organic Compounds at the Milligram and Decimilligram Level.....	297
Scheid, H. Verdunstungsverluste aus der Preglschen Präzisionswägenpipette über Phosphorpentoxyd	308
Nielsen, W., und G. Böltz. Eine neue photometrische Antimonbestimmung mit Bromwasserstoffsäure.....	313
Schöniger, W. Beschreibung eines elektrischen Ofens mit automatischer Temperaturregelung für die Sauerstoffbestimmung nach <u>Unterzaucher</u>	320
Kainz, G., und F. Schöller. Nachweis des Stickstoffes in organischen und anorganischen Verbindungen nach dem Prinzip von Lassaigne	327
Beck, G. Nachweis der Lanthanone als komplexe Brenzcatechinate... ..	337
Dirscherl, A., und M. K. Zacherl. Bestimmung kleiner Mengen Fluoracetat	340
Gorbach, G. Über eine Mikro-Torsionswaage höherer Belastbarkeit....	352
Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XI ..	361
Sekera, A., und J. Pokorný. Eine neue Methode der Schmelzpunktbestimmung für hygroskopische Substanzen	366
Schaal, R., et P. Souchay. Sur quelques étalons de p_H faciles à préparer	371
Weisz, H. Ein Trennungsgang in einem Tropfen	376
Ladenbauer, Inge-Maria, L. K. Bradaes und F. Hecht. Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron. I	388
Ladenbauer, Inge-Maria, und F. Hecht. Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron. II.....	397
Ballezo, H., und G. Doppler. Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel	403
Malissa, H., und E. Weigert. Zur Verwendung von Natrium-Penicillin-G in der Mikroanalyse.....	413
Hahofer, Else, und F. Hecht. Uranbestimmung in Tiefseeproben	417
Feigl, F., und V. Gentil. Neue Anwendungen von Reaktionen mit Natriumrhodizonat in der Tüpfelanalyse.....	435
Kofler, Adelheid. Zur Kenntnis der Schmelzdiagramme gesättigter Fettsäuren	444
Titze, H., und F. Hecht. Über die photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes eines Eisenmeteoriten.....	453
Weisz, H. Zur Tüpfelkolorimetrie (Vorläufige Mitt.).....	460
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften	461
Buchbesprechungen	475
Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations.....	479

Fünftes Heft.

(Abgeschlossen am 31. Juli 1954.)

Niensch, W., und G. Böltz. Eine neue photometrische Eisenbestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure.....	481
Micheel, F., und P. Albers. Chromatographische Analyse mit Papier aus Butyryl-, Benzoyl- und Phthaloylzellulose.....	489
Micheel, F., und B. Schleppinghoff. Die quantitative Abspaltung von Carbobenzoxysterest aus ihren Aminosäure- und Eiweißderivaten und ihre Mikrobestimmung als Toluol.....	494
Deibner, L., et H. Bouzigues. Dosage de traces de fer total dans les vins	501
Wetternik, L. Über die Bestimmung extrem niedriger Kohlenstoff-Gehalte in Stählen	509
Brown, E. G., and T. J. Hayes. The Quantitative Collection and Recovery of Silica Using an Ion-Exchange Column	522
Niensch, W. Die photometrische Bestimmung des Palladiums mit Thioharnstoff	532
Pfundt, O. Eine Mikrowaage ohne Balkenreiter	539
Pansare, V. S., and D. Subba Rao. Microdetermination of Aconitic Acid	545
Lacourt, A., et G. Sommereyns. Chromatographie quantitative du chrome sur papier	550
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften	584
Buchbesprechungen	590

Sechstes Heft.

(Abgeschlossen am 20. November 1954.)

Gagliardi, E., und W. Haas. Thiobenzamid als Reagens in der Analytik	593
Gagliardi, E., und W. Haas. Quantitative Quecksilberbestimmung mit Thiobenzamid	599
Lacourt, A., et G. Sommereyns. Mise au point de la chromatographie et du dosage du tungstène	604
Lacourt, A., et P. Heyndryckx. Mise au point de la séparation chromatographique quantitative sur papier pour le cobalt, le cuivre, et le zinc en solution	630
Ma, T. S., I. Kaimowitz, and A. A. Benedetti-Pichler. Use of Inorganic Fiber Filter Paper in Gravimetric Microanalysis	648
Gagliardi, E., M. Theis und W. Klementschtz. Trennung geringer Mengen Silber von Blei mittels Extraktion durch Dithio- β -isoidigo.....	653
Flaschka, H., und H. Abdine. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XII.....	657
Stratmann, H. Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Atmosphäre.....	668

Ebel, J.-P. Séparation par chromatographie sur papier des oxyacides du phosphore	679
Tanaka, M. Nouvelle méthode de dosage colorimétrique d'une très petite quantité de vanadium à l'aide de la formaldoxime.....	701
Franzen, Fr., K. Eysell und H. Hack. Beiträge zur Methylimidbestimmung. III.	708
Franzen, Fr., K. Eysell und H. Schall. Beiträge zur Methylimidbestimmung. IV.	712
Zacherl, M. K. The Impact of Microchemistry on Analytical Research	719
Kirsten, W., and Ulla Sjöstedt. Determination of Desoxycorticosterone Acetate Using Tetrazoliumsalt	730
Lacourt, A. Unterzaucher's Titrimetric Oxygen Determination	735
Moelants L. J., and W. Wesenbeek. Improved Techniques in the Unterzaucher Oxygen Determination	738
Gysel, H. Unerwartete Resultate bei der N-Methyl- und O-Methyl-Bestimmung in 1,2-Dimethyl-pyraz-dion (3,6) und in 1-Phenyl-2-methyl-pyraz-dion (3,6)	743
Graham, I. Construction of a Robust Torsion Microbalance	746
Koch, W. Mikroanalysen als wichtiges Forschungsmittel der Stahlentwicklung	760
Gysel H., und W. Strebel. Vibrationsfreie Wägetische für Mikrowaagen	782
Weisz, H. Anwendung des Ringofens in der Tüpfelkolorimetrie.....	785
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften	795
Buchbesprechungen	803

Autorenverzeichnis.

- Abd el Wahab, Samiha M.* siehe *Flaschenträger, B.* S. 72.
- Abdine, H.* siehe *Flaschka, H.* S. 657.
- Albers, P.* siehe *Micheel, F.* S. 489.
- Altieri, Patricia L.* siehe *Kuck, J. A.* S. 1, 17.
- Balczo, H. und Schenk, W.* Die mikroanalytische Barium-Strontium-Trennung durch selektive Anreicherung an einer Aluminiumoxydsäule und die amperometrische Titration des Bariums. S. 163.
- Balczo, H. und Doppler, G.* Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel. S. 403.
- Bartelmus, Gertrude und Hecht, F.* Zur Mikroanalyse von Germanium. S. 148.
- Batdorf, Doris K.* siehe *Kuck, J. A.* S. 297.
- Beck, G.* Nachweis der Lanthanone als komplexe Brenzcatechinate. S. 337.
- Belcher, R. and Robinson, J. W.* The Determination of Potassium on the Micro-Scale by the Phosphomolybdate Method. S. 49.
- Belcher, R., Macdonald, A. M. G. and Nutten, A. J.* The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds. III. S. 104.
- Benedetti-Pichler, A. A.* siehe *Ma, T. S.* S. 648.
- Böltz, G.* siehe *Nielsch, W.* S. 313, 481.
- Bouzigues, H.* siehe *Deibner, L. S.* 501.
- Brown, E. G. and Hayes, T. J.* The Quantitative Collection and Recovery of Silica Using an Ion-Exchange Column. S. 522.
- Bradacs, L. K., Feigl, F. und Hecht, F.* Über eine fluorometrische Bestimmung kleiner Mengen von Gallium. S. 269.
- Bradacs, L. K.* siehe *Ladenbauer, Inge-Maria.* S. 388.
- Corval, M. et Viillard, R.* Détermination du deutérium dans les composés organiques. S. 231.
- Cropper, F. R., Reed, R. H. and Rothwell, R.* Determination of Nitrogen in Organic Compounds. S. 223.
- Cropper, F. R.* Micro Analytical Determination of Carbon and Hydrogen. S. 25.
- Daugherty, Martha* siehe *Kuck, J. A.* S. 297.
- Deibner, L. et Bouzigues, H.* Dosage de traces de fer total dans les vins. S. 501.
- Dirscherl, A. und Zacherl, M. K.* Bestimmung kleiner Mengen Fluoracetat. S. 340.
- Doppler, G.* siehe *Balczo, H.* S. 403.
- Ebel, J. P.* Séparation par chromatographie sur papier des oxyacides du phosphore. S. 679.
- El din Ibrahim, M. G.* siehe *Schöniger, W.* S. 96.
- Eysell, K.* siehe *Franzen, Fr.* S. 708, 712.
- Feigl, F. und Feigl, H. E.* Detection of Primary, Secondary, and Tertiary Amines with Fused Potassium Thiocyanate. S. 85.
- Feigl, F. und Gentil, V.* Eine neue Tüpfelreaktion für Zinn mit Morin. S. 90.
- Feigl, F., Gentil, V. und Goldstein, D.* Nachweis von Zinn in Mineralien, Legierungen sowie in mit Zinnsalzen beschwerter Seide. S. 93.
- Feigl, F. und Gentil, V.* Neue Anwendungen von Reaktionen mit Natriumrhodizonat in der Tüpfelanalyse. S. 435.

- Feigl, F.* siehe *Bradacs, L. K.* S. 269.
Feigl, H. E. siehe *Feigl, F.* S. 85.
Flaschenr  ger, B. und *Abd el Wahab, Samiha M.* Ein verbesserter Glasnagel zum Filtrieren. S. 72.
Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XI. S. 361.
Flaschka, H. und *Abdine, H.* Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XII. S. 657.
Franzen, Fr., Eysell, K. und *Hack, H.* Beiträge zur Methylimidbestimmung. III. S. 708.
Franzen, Fr., Eysell, K. und *Schall, H.* Beiträge zur Methylimidbestimmung. IV. S. 712.
Gagliardi, E. und *Haas, W.* Quantitative Quecksilberbestimmung mit Thiobenzamid. S. 599.
Gagliardi, E. und *Haas, W.* Thiobenzamid als Reagens in der Analytik. S. 593.
Gagliardi, E., Theis, M. und *Klementschitz, W.* Trennung geringer Mengen Silber von Blei mittels Extraktion durch Dithio- β -isoidingo. S. 653.
Gentil, V. siehe *Feigl, F.* S. 90, 93, 435.
Goldstein, D. siehe *Feigl, F.* S. 93.
Gorbach, G.   ber eine Mikro-Torsionswaage höherer Belastbarkeit. S. 352.
Graham, I. Construction of a Robust Torsion Microbalance. S. 746.
Grim, Elizabeth C. siehe *Kuck, J. A.* S. 201.
Guagnini, O. A. y *Vonesch, E. E.* Estudios sobre   cidos hydrox  micos. III. S. 211.
Gysel, H. Unerwartete Resultate bei der N-Methyl- und O-Methylbestimmung in 1,2-Dimethyl-2-methylpyraz-dion(3,6) und in 1-Phenyl-2-methylpyraz-dion(3,6). S. 743.
Gysel, H. und *Stebel, W.* Vibrationsfreie Wägetische für Mikrowaagen. S. 782.
Haack, A. und *Wieser, Gertrude.* Die Präzisions-Wägepipette nach Pregl zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. S. 117.
Haas, W. siehe *Gagliardi, E.* S. 593, 599.
Hack, H. siehe *Franzen, Fr.* S. 708.
Hahofer, Else und *Hecht, F.* Uranbestimmung in Tiefseeproben. S. 417.
Hayes, T. J. siehe *Brown, E. G.* S. 522.
Hecht, F. siehe *Bartelmus, Gertrude,* S. 148.
Hecht, F. siehe *Bradacs, L. K.* S. 269.
Hecht, F. siehe *Ladenbauer, Inge-Maria.* S. 388, 397.
Hecht, F. siehe *Hahofer, Else.* S. 417.
Hecht, F. siehe *Titze, H.* S. 453.
Heyndrickx, P. siehe *Lacourt, A.* S. 630.
Kaimowitz, I. siehe *Ma, T. S.* S. 648.
Kainz, G. und *Sch  ller, F.* Nachweis des Stickstoffs in organischen und anorganischen Verbindungen nach dem Prinzip von Lassaigne. S. 327.
Kirsten, W. and *Sj  rsted, Ulla.* Determination of Desoxycorticosterone Acetate Using Tetrazolium Salt. S. 730.
Klementschitz, W. siehe *Gagliardi, E.* S. 653.
Koch, W. Mikroanalysen als wichtiges Forschungsmittel der Stahlientwicklung. S. 760.
Kofler, Adelheid. Zur Kenntnis der Schmelzdiagramme gesättigter Fettsäuren. S. 444.
Kuck, J. A. and *Altieri, Patricia L.* Dumas Nitrogen Determination with Decimilligram Samples. S. 17.
Kuck, J. A., Daugherty, Martha, and *Badtord, Doris K.* The Potentiometric Determination of Chlorine in Organic Compounds at the Milligram and Decimilligram Level. S. 297.
Kuck, J. A. and *Grim, Elizabeth C.* The Silver Absorbent Method for Sulfur with Milligram and Decimilligram Samples. S. 201.
Kuck, J. A., Altieri, Patricia L. and *Towne, Alma K.* Use of the Garner Balance in the Investigation of Errors in the Carbon-Hydrogen Determination. S. 1.
Lacourt, A. et *Sommereyns, G.* Chromatographie quantitative du chrome sur papier. S. 550.

- Lacourt, A., Sommereyns, G. et Wautier, G.* Contamination artificielle de cuves chromatographiques. Effets qualitatifs et quantitatifs. S. 240.
- Lacourt, A. et Sommereyns, G.* Mise au point de la chromatographie et du dosage du tungstène. S. 604.
- Lacourt, A. et Heyndryckx, P.* Mise au point de la séparation chromatographique sur papier pour le cobalt, le cuivre et le zinc en solution. S. 630.
- Lacourt, A.* Unterzaucher's Titrimetric Oxygen Determination. S. 735.
- Ladenbauer, Inge-Maria, Bradacs, L. K. und Hecht, F.* Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron. I. S. 388.
- Ladenbauer, Inge-Maria und Hecht, F.* Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron. II. S. 397.
- Lieb, H.* siehe *Schöniger, W.* S. 96.
- Llaser, A. J.* Titrimetric Semimicro Determination of Reducing Sugars in Wines and Liquors. S. 193.
- Löffler, J. E.* siehe *Reichl, R. E.* S. 226.
- Ma, T. S., Kaimowitz, I. and Benedetti-Pichler, A. A.* Use of Inorganic Fiber Filter Paper in Gravimetric Microanalysis. S. 648.
- Macdonald, A. M. G.* siehe *Belcher, R.* S. 104.
- Malissa, H. und Weigert, E.* Zur Verwendung von Natrium-Penicillin G in der Mikroanalyse. S. 413.
- Micheel, F. und Schleppinghoff, B.* Die quantitative Abspaltung von Carbobenzoxysten aus ihren Aminosäure- und Eiweißderivaten und ihre Mikrobestimmung als Toluol. S. 494.
- Micheel, F. und Albers, P.* Chromatographische Analyse mit Papier aus Butyryl-, Benzoyl- und Phthaloylzellulose. S. 489.
- Micheel, F. und Schweppe, H.* Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit acetyliertem Cellulosepapier. S. 53.
- Moelants, L. J. and Wesenbeck, W.* Improved Techniques in the Unterzaucher Oxygen Determination. S. 738.
- Nielsch, W.* Die photometrische Bestimmung des Palladiums mit Thioharnstoff. S. 532.
- Nielsch, W. und Böltz, G.* Eine neue photometrische Antimonbestimmung mit Bromwasserstoffsäure. S. 313.
- Nielsch, W. und Böltz, G.* Eine neue photometrische Eisenbestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure. S. 481.
- Nutten, A. J.* siehe *Belcher, R.* S. 104.
- Pansare, V. S. and Subba Rao D.* Microdetermination of Aconitic Acid. S. 545.
- Pansare, V. S.* siehe *Subba Rao D.* S. 81.
- Pfundt, O.* Eine Mikrowaage ohne Balkenreiter. S. 539.
- Pohl, F. A.* Zur spektrochemischen Mikroanalyse von Stahl und Eisen. S. 258.
- Pokorný, J.* siehe *Sekera, A.* S. 366.
- Prodinger, W.* siehe *Svoboda, O.* S. 122.
- Reed, R. H.* siehe *Cropper, F. R.* S. 223.
- Reichl, E. R. und Löffler, J. E.* Inverse Retention. S. 226.
- Reinhardt, F.* Papierchromatographische Trennung von Thio-uracilderivaten. S. 219.
- Robinson, J. W.* siehe *Belcher, R.* S. 49.
- Rothwell, R.* siehe *Cropper, F. R.* S. 223.
- Sandell, E. B.* siehe *Schneider, Jr., Wm. A.* S. 263.
- Šantavý, Fr.* siehe *Těšpílová-Krestýnová, O.* S. 64.
- Schaal, R. et Souchay, P.* Sur quelques étalons de pH faciles à préparer. S. 371.
- Schall, H.* siehe *Franzen, Fr.* S. 712.
- Scheid, H.* Verdunstungsverluste aus der Preglschen Präzisionswägenpipette über Phosphorpentoxyd. S. 308.
- Schenk, W.* siehe *Ballczo, H.* S. 163.
- Schleppinghoff, B.* siehe *Micheel, F.* S. 494.
- Schneider, Jr., Wm. A. and Sandell, E. B.* Photometric Determination of Traces of Germanium After Carbon Tetrachloride Extraction. S. 263.

- Schöller, F.* siehe *Kainz, G.* S. 327.
- Schöniger, W.* Beschreibung eines elektrischen Ofens mit automatischer Temperaturregelung für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher. S. 320.
- Schöniger, W.* Die mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und Chlor oder Brom mittels Magnesiumaufschlusses. I. S. 74.
- Schöniger, W., Lieb, H. und El Din Ibrahim, M. G.* Über eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Acetyl- und C-Methylgruppen. S. 96.
- Schweppé, H.* siehe *Micheel, F.* S. 53.
- Sekera, A. und Pokorný, J.* Eine neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung für hygroskopische Substanzen. S. 366.
- Shah, G. D.* siehe *Subba Rao D.* S. 81.
- Sjöstedt, Ulla,* siehe *Kirsten, W.* S. 730.
- Sommereyns, G.* siehe *Lacourt, A.* S. 240, 550, 604.
- Souchay, P.* siehe *Schaal, R.* S. 371.
- Stehr, E.* Ball and Socket Nitrometer with Integral Liquid-Leveling Device. S. 213.
- Stratmann, H.* Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Atmosphäre. S. 668.
- Strebel, W.* siehe *Gysel, H.* S. 782.
- Subba Rao, D., Shah, G. D. and Pansare, V. S.* Micro Determination of Active Hydrogen in Organic Compounds by Lithium-Aluminium Hydride. S. 81.
- Subba Rao, D.* siehe *Pansare, V. S.* S. 545.
- Svoboda, O. und Proding, W.* Photometrische Bestimmung von Zink mittels Indo-oxins. S. 122.
- Tanaka, M.* Nouvelle méthode de dosage colorimétrique d'une très petite quantité de vanadium à l'aide de la formaldoxime. S. 701.
- Tělučilová-Krestýnová, O. und Šantavý, Fr.* Zur Frage der mikropolarographischen Bestimmung der Chloridionen in biologischen Flüssigkeiten. S. 64.
- Theis, M.* siehe *Gagliardi, E.* S. 653.
- Titze, H. und Hecht, F.* Über die photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes eines Eisenmeteoriten. S. 453.
- Towne, Alma K.* siehe *Kuck, J. A.* S. 1.
- Viallard, R.* siehe *Corval, M.* S. 231.
- Vonesch, E. E.* siehe *Guagnini, O. A.* S. 211.
- Wantier, G.* siehe *Lacourt, A.* S. 240.
- Weigert, E.* siehe *Malissa, H.* S. 413.
- Weisz, H.* Anwendung des Ringofens in der Tüpfelkolorimetrie. S. 785.
- Weisz, H.* Ausführung von Trennungen in einem Tropfen. S. 140.
- Weisz, H.* Ein Trennungsgang in einem Tropfen. S. 376.
- Weisz, H.* Zur Tüpfelkolorimetrie. S. 460.
- Wesenbeck, W.* siehe *Moelants, L. J.* S. 738.
- Wetternik, L.* Über die Bestimmung extrem niedriger Kohlenstoffgehalte in Stählen. S. 509.
- Wiesenberger, E.* Eine Apparatur für die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen. S. 127.
- Wieser, Gertrude* siehe *Haack, A.* S. 117.
- Zacherl, M. K.* siehe *Dirscherl, A.* S. 340.
- Zacherl, M. K.* The Impact of Microchemistry on Analytical Research. S. 719.

From the Microanalytical Laboratory, Stamford Research Laboratories,
American Cyanamid Company, Stamford, Conn., U. S. A.

Use of the Garner Balance in the Investigation of Errors in the Carbon-Hydrogen Determination.

By

J. A. Kuck, Patricia L. Altieri and Alma K. Towne.

With 6 Figures.

(Received January 15, 1953.)

The determination of carbon-hydrogen is the most difficult *Pregl* procedure to scale down to a lower range. This is partly because of the peculiar nature of the determination itself and partly because of the use of absorption tubes. Present methods for carbon-hydrogen fall into three categories according to their operating principles: 1. the conventional *Pregl* procedure, 2. the rapid oxygen flow technique, and 3. the subsequent conversion of product CO_2 and H_2O to CO , followed by oxidation of the latter to CO_2 with HI_3O_8 ¹⁻⁵. The first two groups use absorption tube weighings. The third permits either gravimetric or volumetric determination.

This paper reports a study of absorption tube weighings on the recently described Garner quartz-fiber balance⁶ with the object of extending the applicability of the classical *Pregl* method for the determination of carbon-hydrogen to smaller samples than used by *Pregl*. Decimilligram samples appeared as the desirable goal.

It is generally recognized that the present limitation to the smallest sample size of about 1 mg is imposed by the precision of the microchemical balance and by the precision with which the weight of the absorption tubes may be reproduced. The sensitivity of the Garner balance suggested a possibility for increasing precision in both sample and absorption tube weighings. It was hoped that reproducibility in the weight of the absorption tubes could also be bettered by improved designs and the use of materials other than glass. Since it may be assumed that the equilibria of the combustion will remain essentially unchanged

regardless of the scale of experimentation, our attention was focussed on the problems of weighing and this report will deal with observations which are of interest for those working with milligram samples as well as for those interested in refinement of method.

As far as the amounts of sample, carbon dioxide or water which have to be weighed in the combustion of decimilligram samples are concerned, the Garner balance should be applicable to the work. For example; with 0.2-mg samples ranging from 20 to 70% in carbon content, the weights of carbon dioxide involved run from 0.1466 mg to 0.5213 mg. For 0.5-mg and 1-mg samples these quantities are proportionally larger. In the hydrogen determination the amounts of water to be weighed are of the order of 0.1200 mg for a 0.2-mg sample containing about 7% H. If the substance contains as much as 14% hydrogen, the water from the same 0.2-mg sample amounts to 0.2400 mg. All these weights of sample, carbon dioxide, and water lie easily within the 1.5-mg weighing range of the quartz fiber balance and can be weighed directly with the fiber. Individual determinations without the handling of fractional weights and the accompanying calibration errors attendant in the use of such weights are thus possible. Only in a series of determinations is the removal of a weight from the left-hand weight tray necessary to compensate for the increasing weight of the absorption tube indicated by a fiber reading beyond 21.

It may be readily calculated that for 0.2-mg samples of substances ranging from urea (20.0% C) to acetanilide (71.1% C) an absolute limit of $\pm 0.3\%$ C in the final result permits tolerances in sample weighing of from $\pm 2.9 \mu\text{g}$ to $0.8 \mu\text{g}$. The corresponding tolerance for $\pm 0.3\%$ H in 0.2 mg acetanilide (6.9% H) is $\pm 8.6 \mu\text{g}$, while in cyanuric acid (2.3% H) it reaches $\pm 22.9 \mu\text{g}$. These tolerance figures represent the largest errors that may be made in weighing the sample in question and still permit a final result in satisfactory agreement with the theory. The calculation assumes that every other analytical step has been correct and neglects any contribution of error from weighing the absorption tube. For 0.5-mg and 1-mg samples of urea and acetanilide the tolerance for $\pm 0.3\%$ C is $\pm 7.4 \mu\text{g}$ or $\pm 14.8 \mu\text{g}$ and $\pm 2.0 \mu\text{g}$ or $\pm 4.1 \mu\text{g}$, respectively. For such weights of acetanilide or cyanuric acid the hydrogen tolerance becomes $\pm 21.3 \mu\text{g}$ or $\pm 42.6 \mu\text{g}$ and $\pm 51.8 \mu\text{g}$ or $\pm 103.6 \mu\text{g}$.

Since two successive weighings of the combustion boat are required to get the sample weight, the cumulative error for both weighings must be found from the standard error of estimate previously reported for weighing a combustion boat⁶. Such cumulative error must always be assumed in any statistical calculation for the sum of all the errors in a given operation. In this case the standard deviation of $\pm 0.26 \mu\text{g}$ for the Garner balance gives a standard deviation of the difference of two

weighings of the combustion boat of $\sqrt{2}(\pm 0.26) = \pm 0.368 \mu\text{g}$. When multiplied by 2, a suitable "t" factor, a value of $\pm 0.74 \mu\text{g}$ is obtained which represents the deviation around the true weight of the sample that can be expected in two successive weighings. This figure lies well within the carbon tolerances for 0.5-mg and 1-mg samples. With 0.2-mg samples, on the other hand, it may lie close to the carbon tolerance if the substance is high in carbon. Therefore the Garner balance has the necessary precision for weighing 0.5-mg samples for the carbon-hydrogen combustion, but it may be doubtful where 0.2-mg samples of certain substances are concerned.

Similar tolerances were calculated for the weighing of absorption tubes on the Garner balance, after an experimental determination of the standard error of estimate. It was soon found, however, that weighing an absorption tube containing a reactive absorbent was more difficult on such a sensitive balance than weighing an inert metal object. Not only was the reproducibility between weighings poorer, but the situation was complicated by a substantial, continuous increase in weight which continued throughout the day. Moreover, this rate of gain varied with the nature of the absorbent and the atmospheric conditions, as will be shown.

Small-Size Absorption Tubes.

Absorption tubes light enough for the Garner balance must not have a combined weight of tube and adsorbent filling greater than 3.4 g since sufficient allowance has to be made for the increase in weight due to adsorption of carbon dioxide or water, for the combined weight of the wire frame, boat, and tray (1.5 g), and for certain taring adjustments.

Special small-size absorption tubes of flint glass were made by the Kimble Glass Company. These tubes had the standard-size *Pregl* capillaries, but were made with a barrel of only 6 mm o. d. instead of the usual 9 to 10 mm o. d. This permitted the use of a standard taper 7/10 ground joint stopper instead of the usual 10/10 stopper. The length of the barrel was reduced to 56 mm from the customary 80 mm. The small-size tube was provided with two small hooks for suspension from the balance. When empty, it weighed slightly less than 3.1 g, individual tubes varying slightly in weight.

Aluminum absorption tubes were obtained in the hope that reduction of both electric charge accumulation and moisture absorption together with good thermal conductivity for quick establishment of temperature equilibrium might contribute to a greater stability of the absorption tube during weighing.

The aluminum tubes used in the determination of the standard error of estimate have been described⁷ and had the 0.34-mm diameter capillaries

instead of the 0.25 ± 0.05 mm generally accepted for glass. This size (0.34 mm or 0.0135 in.) represents the bore of the smallest steel drill commonly available to American machine shops. For smaller diameters one must go to the so-called "Damascus" or jeweler's drills which run to very small sizes, but which are only about $1/4$ in. long. Other dimensions for the aluminum absorption tubes were smaller than those listed in Table I of the reference cited. Approximate dimensions for the present tube are given below*; the letters refer to the original sketch.

The empty aluminum tube weighed about 2.7 g and about 3.4 g when filled. It was lined with paraffin before filling with Drierite or Ascarite primarily to protect the aluminum against action by the alkali. Like the glass tube, it was suspended from the balance in a vertical position by a pair of hooks.

Absorption Tube Weighing Experiments.

The standard error of estimate was determined by repeated weighings of both glass and aluminum absorption tubes. A glass absorption tube filled with dry sand was used on the right-hand side of the balance as an inert tare for the similar glass or aluminum tube being weighed on the left. The sand was carefully dried, after a thorough washing several months previously, and it was allowed to reach moisture equilibrium with the room atmosphere long before the experiment. The weight of a tube was recorded over 6 hours at various intervals of time. Between weighings the tube rested on a rack beside the balance.

After a plot of points for a given weighing experiment had been made on a graph, a straight line was fitted to them according to the method of least squares on the assumption that only a straight line function was involved. The slope of the line, the y-intercept and one distant point were calculated for the "best" line. Then the degree of scatter of the points around the "best" line was calculated from the variance of the deviation of the y coordinates of the points from the theoretical y-for-x values represented by the line. This is the "standard error of estimate" for the operation of weighing the absorption tube (σ). Details of 19 weighing experiments are summarized in Table I and the data are shown graphically in Figs. 1 to 5.

* Dimensions for the small-size absorption tube are: (mm) $A = 40$, $B = 7$, $C = 6.5$, $D = 16$, $E = 7.5$, $F = 22.5$, $F' = 16.5$, $G = 1.5$, $H = 7.5$, $I = 3$, $J = 2$, $K = 6$, $L = 0.34$, $M = 4.8$, $N = 5.0$, $O = 4.8$, $P = 1$, P' (on the end with the hooks) = 9, $Q = 3.2$, $R = 2.0$, $S = 0.0$. [See Fig. 1, Mikrochem. **38**, 522 (1951).]

Table I. Absorption Tube Weighing Experiments.

No.	Object	Filling	Tare	Tare Filling	Slope $\mu\text{g}/\text{min.}$	Scattering (σ) = μg
<i>Fig. 1</i>						
1	Pt boat + + wts.	Solid metal	Metal Wts.	Solid metal	— 0.004	± 0.26
2	Al tube	Empty, paraffin	Glass tube	Sand	+ 0.036	± 0.57
3	Al tube	Empty	Glass tube	Sand	— 0.014	± 1.89
4	Al tube	Ascarite, fresh	Glass tube	Sand	+ 0.865	± 24.5
5	Al tube	Ascarite, Stood two days	Glass tube	Sand	+ 0.791	± 2.68
6	Al tube	Drierite, fresh	Glass tube	Sand	+ 0.597	± 6.10
7	Al tube	Drierite, Stood two days	Glass tube	Sand	+ 0.556	± 4.22
<i>Fig. 2</i>						
8	Glass tube	Empty	Glass tube	Sand	+ 0.006	± 0.60
9	Glass tube	Ascarite	Glass tube	Sand	+ 0.201	± 1.65
10	Glass tube	Ascarite, Drierite layer	Glass tube	Sand	+ 0.251	± 2.13
11	Glass tube	Drierite	Glass tube	Sand	+ 0.251	± 2.56
<i>Fig. 3*</i>						
12	Glass tube	Ascarite	Glass tube	Sand	— 0.648 + 0.22	± 12.0 ± 4.57
13	Glass tube	Drierite	Glass tube	Sand	— 0.358 + 0.243	± 9.66 ± 2.35
<i>Fig. 4 (upper)</i>						
14	Glass tube, wire choke	Ascarite	Glass tube	Sand	+ 0.241	± 2.60
15	Glass tube, wire choke	Drierite	Glass tube	Sand	+ 0.179	± 1.71
<i>Fig. 4 (lower)*</i>						
16	Glass tube, wire choke	Ascarite	Glass tube	Sand	—	—
17	Glass tube, wire choke	Drierite	Glass tube	Sand	—	—

* Absorption tubes were weighed alternately after passing 150 ml of oxygen through them at 5 ml/min. and at atmospheric pressure.

(Continuation of table I.)

No.	Object	Filling	Tare	Tare Filling	Slope $\mu\text{g}/\text{min.}$	Scattering $(\sigma) = \mu\text{g}$
<i>Fig. 5*</i>						
18	Glass tube	Ascarite	Glass tube	Sand	+ 0.29	± 4.50
19	Glass tube	Drierite	Glass tube	Sand	+ 0.23	± 2.45

* Absorption tubes were weighed alternately after passing 150 ml of oxygen through them and then 50 ml of pre-purified air at 5 ml/min. and at atmospheric pressure.

Discussion of Absorption Tube Experiments.

Fig. 1 shows a control weighing of a platinum boat against solid metal tares (Curve 1) and six weighing experiments using aluminum absorption tubes against a glass tube-sand tare (Curves 2-7). Curve 1 has a slope of zero and the points lie well on the line. The standard error of estimate is $\pm 0.26 \mu\text{g}$ as previously reported. The behavior of the empty aluminum tube was investigated both with and without the paraffin lining (Curves 2, 3). In the former case there is a slight positive slope; in the latter a slight negative one. The positive slope which is about twice as much in angle as the negative one may point to an absorption of atmospheric moisture by the paraffin. The points lie well on the line with a scatter of $\pm 0.57 \mu\text{g}$. Points for the plain metal tube (Curve 3), however, give an S-shaped curve instead of a straight line; the points are more scattered corresponding to $\pm 1.89 \mu\text{g}$.

All curves for the absorption tubes filled with reagents had steep slopes. This undoubtedly indicates a weight gain through moisture absorption from the atmosphere. Curves 4 and 5 represent comparative experiments with Ascarite; the former with fresh reagent and the latter with "conditioned" material where the unprotected tube had stood previously exposed for two days in the room. Although the slope of Curve 4 is slightly steeper than that of its companion, Curve 5, as might be expected, both represent considerable absorption, $0.87 \mu\text{g}$ and $0.79 \mu\text{g}$ per minute. *This means that an absorption tube with 0.34-mm capillaries, filled with Ascarite, may be expected to take up moisture from the air at this steady rate whenever it stands unprotected in the air.*

Curve 4, the freshly filled Ascarite tube, exhibits considerable scattering at the start of the test, but settles down after $2\frac{1}{2}$ hours with the last points falling well on the line. The "conditioned" tube, however, starts out well and its points fall on the line throughout the whole test. The scatter for the entire length of Curve 4 calculates to $\pm 24 \mu\text{g}$; for the portion from 0 to $2\frac{1}{2}$ hours $\pm 8.53 \mu\text{g}$; and for the remainder of the curve only $\pm 2.30 \mu\text{g}$. The figure $\pm 2.30 \mu\text{g}$ is comparable to that of $\pm 2.68 \mu\text{g}$ for Curve 5. The difference in behavior at the start shows

that a freshly filled Ascarite tube does not absorb moisture at a regular rate. Perhaps the fresh surface of the new absorbent takes up moisture in

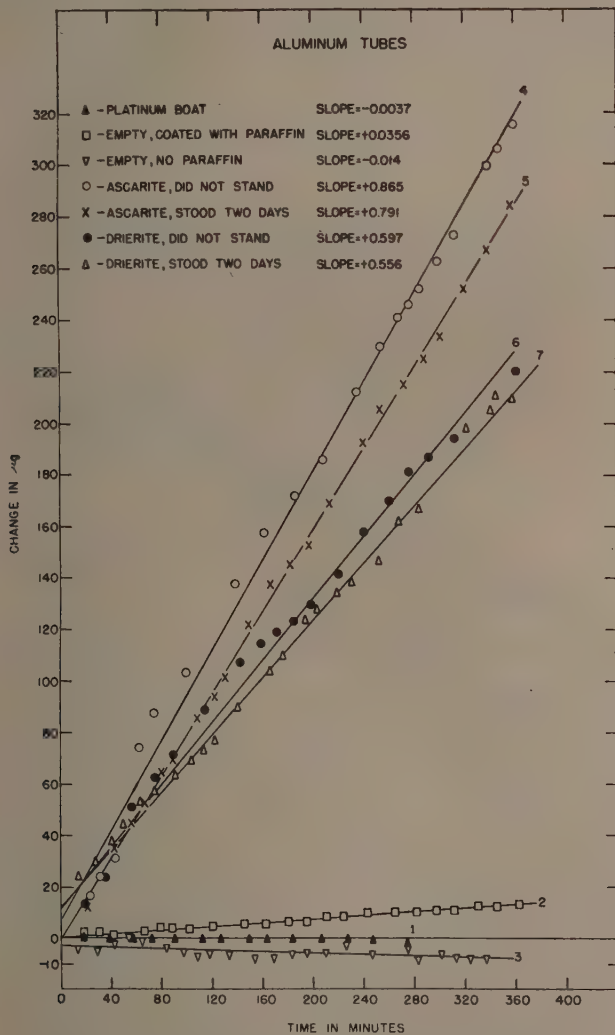


Fig. 1. Weight Gain of 0.84 mm Capillary Aluminum Absorption Tube.

the beginning more rapidly than later on when the surface becomes saturated and when internal diffusion is involved.

Curves 6 and 7 represent moisture absorption by the aluminum tube filled with indicating Drierite. The slopes for the Drierite tubes are not as steep as with the Ascarite tubes, being $0.60 \mu\text{g}$ and $0.56 \mu\text{g}$. Curve 6 is the freshly filled Drierite tube; Curve 7 the "conditioned" one. Again, the freshly filled tube shows the greater slope. It also has an S-shaped

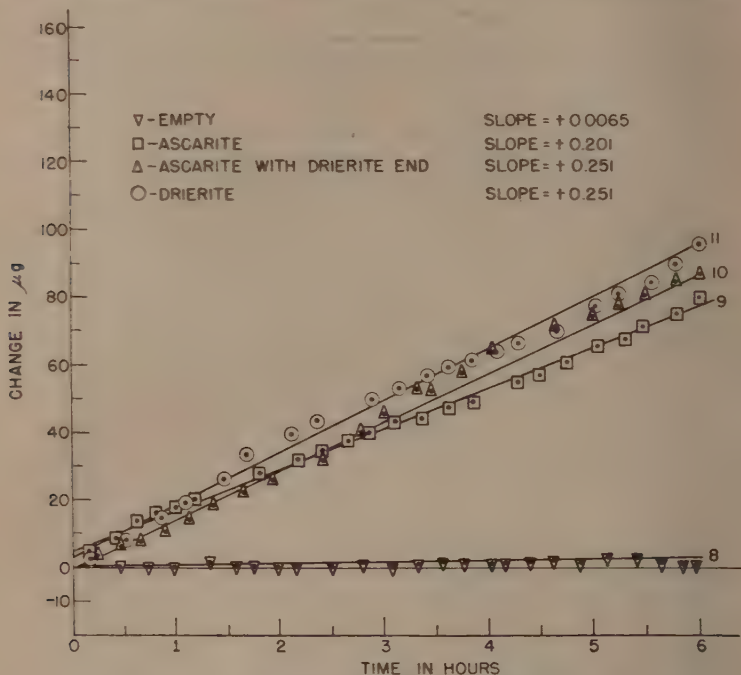


Fig. 2. Weight Gain of 0.25 mm Capillary Glass Absorption Tube.

curve and the points do not finally approach linearity ($\sigma = \pm 6.1 \mu\text{g}$). Curve 7 ($\sigma = \pm 4.2 \mu\text{g}$), on the other hand, shows a somewhat better fit.

Fig. 2 is a study of the weight gain of glass absorption tubes upon standing. Curve 8 is a control test with an empty glass absorption tube. Curves 9-11 are for Ascarite, Ascarite with one Drierite end, and Drierite only.

Diminishing the capillary diameter from 0.34 mm in the metal tube to 0.25 mm in the glass tube reduces the slope of the Ascarite absorption curve by 75% and the slope of the Drierite curve by 50%. Therefore it appears that the smaller the capillary diameter that one can employ in the carbon-hydrogen absorption tubes without undue restriction in

the flow of combustion gases through the system, the less will be the difficulty experienced with moisture absorption in the weighing. This confirms the earlier work of *Boetius*⁸ who recommended a capillary diameter of 0.15 mm instead of the generally accepted 0.25 mm which has been recommended by the Standardization Committee for Microchemical Apparatus of the American Chemical Society^{9,10}.

The scatter obtained in weighing glass tubes with smaller capillaries is less than observed with aluminum tubes. Although Curve 8 for an

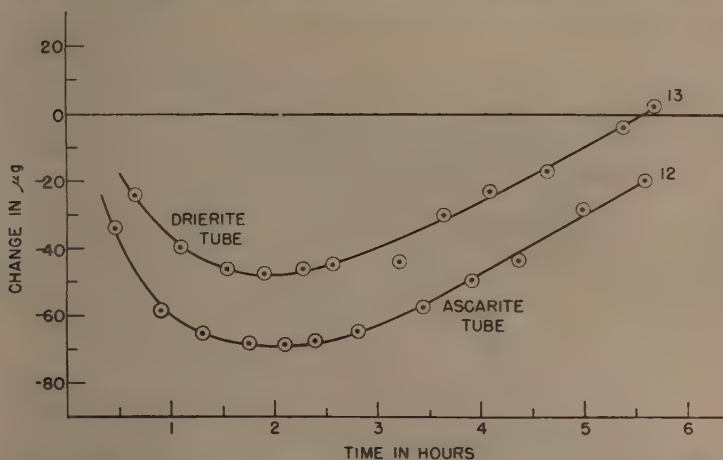


Fig. 3. Weight Change of 0.25 mm Capillary Glass Absorption Tube After Oxygen Rinse.

empty glass tube agrees with Curve 2 for a paraffin-lined metal one, the scatter of Curves 9 and 11 for filled glass tubes represents a 40% reduction in each case over the corresponding Curves 5 and 7 for metal. Possibly the moisture uptake appears to be more regular with a narrower capillary since the operator makes a more exact weighing when working against a slower rate of gain.

Fig. 3 represents the results of an experiment where a given amount of oxygen was passed through the absorption train and the weighing behavior of each tube was investigated with respect to time. Glass tubes were attached to the combustion train in the furnace and 150 ml of pre-purified oxygen was passed through at a rate of 5 ml per minute with atmospheric pressure being maintained at the first connection. The two tubes were weighed alternately throughout the same day after they had been disconnected. While one tube was being weighed, the other rested on the rack beside the balance and was exposed to the atmosphere of the laboratory. As soon as the balance was at equilibrium,

a weight reading was taken and the time recorded. The temperature and humidity inside the balance hood as determined by wet and dry bulb thermometers remained constant throughout the day.

Curves 12 and 13 are for Ascarite and Drierite. Both exhibit minima at about 2 hours after disconnection. The initial loss is presumably due to outward diffusion of oxygen through the 0.25-mm capillaries,

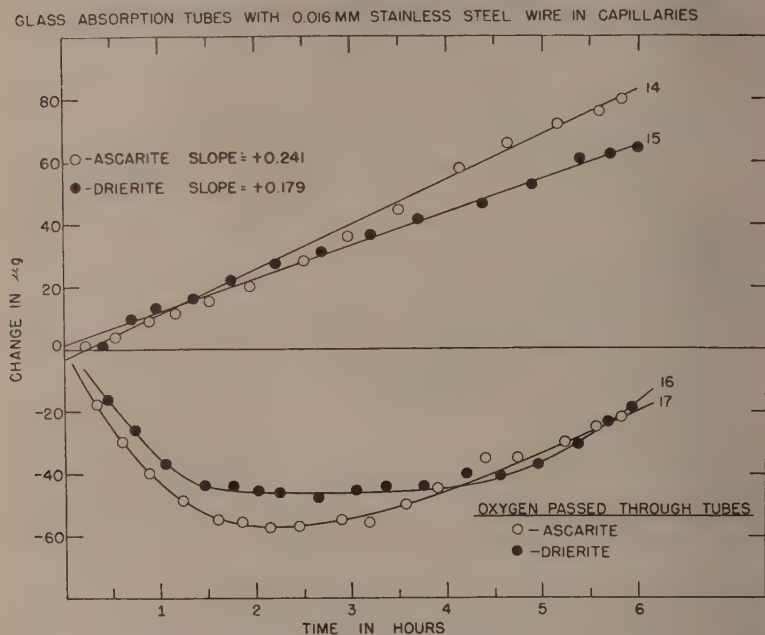


Fig. 4. Weight Change with 0.25 mm Choked Capillaries After Air or Oxygen Rinse.

and the subsequent weight gain may represent absorption of atmospheric moisture. The positive slope for each curve approximates $0.23 \mu\text{g}/\text{min}$, which confirms corresponding slope values in Fig. 2. Unfortunately it is impractical to weigh two hours after combustion in the hope of weighing in the horizontal region which lasts for about twenty minutes.

Fig. 4 represents weighing experiments with the 0.25-mm capillary glass absorption tubes and the capillaries on both ends choked with 0.16-mm stainless steel wire. The choking gives a 40% reduction in the capillary cross-section area, although this still leaves an equivalent to a theoretical capillary diameter of 0.191 mm. The upper half of Fig. 4 shows the weight gain of the tubes on standing and is comparable to Fig. 2. A slight reduction is apparent in the slope of the Drierite tube,

but not for the Ascarite tube. The lower half of Fig. 4 is comparable to Fig. 3. As in the former case minima can be observed. The flat portion of the curve lasts longer, but the time required to reach the lowest point is still about the same 2 hours.

Fig. 5 is a plot of the weight change during the standing of Ascarite and Drierite absorption tubes. After 150 ml of oxygen had been passed through the train, the tubes were disconnected from the combustion tube and immediately rinsed with 50 ml of air drawn through concentrated

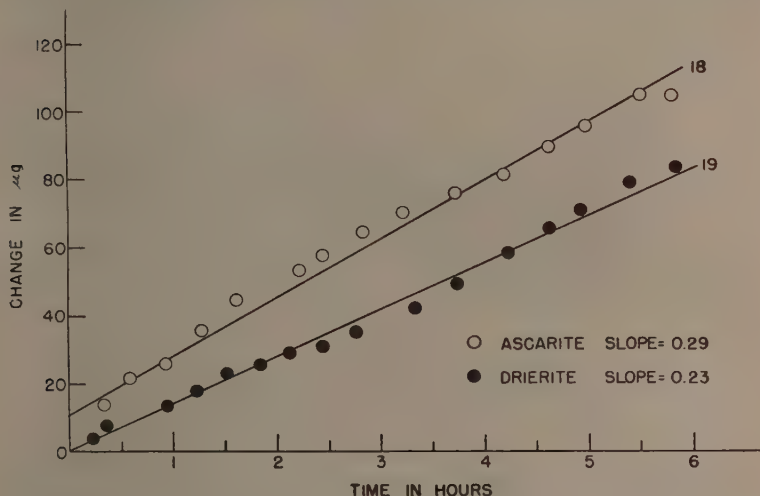


Fig. 5. Weight Change of 0.25 mm Capillary Glass Absorption Tubes After Successive Rinses with Oxygen and Pre-purified Air.

sulfuric acid, Ascarite, and Drierite traps. Then they were brought to the balance and weighed at intervals.

Curves 18 and 19 have the same pattern as Curves 9 and 11, but are distinctly different from Curves 12 and 13 where only oxygen was passed through the tubes. The slopes of Curves 18 and 19 are about the same as those of Curves 9 and 11, but the scatter of Curve 18 is much greater than that of Curve 9 ($4.5 \mu\text{g}$ vs. $1.65 \mu\text{g}$). The scatter of Curves 19 and 11, however, are identical ($2.56 \mu\text{g}$ vs. $2.45 \mu\text{g}$).

Considerations Regarding Absorption Tube Weighings in the Combustion of Milligram samples.

The findings concerning the weight behavior of small-size absorption tubes on the Garner balance have important implications for those interested in the analysis of milligram samples. If the absorption train

is not rinsed with air as *Pregl* originally recommended, two diffusion processes through the capillaries supposedly go on at the same time: 1. outward diffusion of oxygen which must become insignificant after some time; and 2. inward diffusion of atmospheric moisture and CO_2 which continues as long as the filling is active. Curves 12 and 13 apparently represent a summation of both processes. The first portion of each curve with the steep negative slope suggests a sharp weight drop as the oxygen rapidly escapes; the horizontal region, the period when the two diffusion processes are compensating each other; and the last portion, the time when moisture absorption predominates.

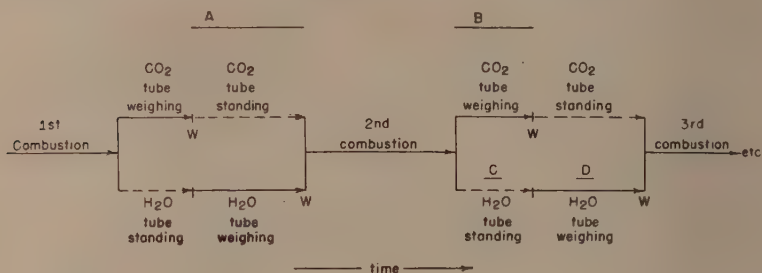


Fig. 6. Combustion Time Schedule.

The analyst who attempts to eliminate the air rinse of his absorption train by weighing oxygen-filled tubes on a rigid time schedule is trying to compensate for the weight change involved. He assumes that the weight loss will be the same for each weighing and that in two successive weighings such constant weight losses will cancel out. This is true of what might be called "changes in relative buoyancy", i. e. where the density of the gas within a container varies at the same rate each time with respect to the surrounding medium. Strict adherence to a definite weighing time thus permits accurate microanalyses with the use of oxygen filled absorption tubes.

Moisture absorption in contrast to change in relative buoyancy is a cumulative error since it results from a chemical reaction between water and Ascarite or Drierite with a resulting permanent increase in weight. That moisture absorption by either the CO_2 or H_2O tube does not cancel out in successive weighings during a series of determinations may be seen from Fig. 6. Lines A plus B and C plus D represent time elapsed after combustions. Any absorption of moisture from the room by either absorption tube during these periods between weighings will ordinarily be added to the weight of carbon dioxide or water collected

during the combustion. Where the air rinse is used and only the inward diffusion is involved, it is possible to correct for the absorption of moisture from the room during the waiting period before or after weighing. For example, if 15 minutes is normally required to condition and complete the weighing of each absorption tube in either a micro or ultramicro-combustion, the correction amounts to $30 (-0.29 \mu\text{g}) = -9 \mu\text{g}$ for the carbon dioxide collected and $30 (-0.23 \mu\text{g}) = -7 \mu\text{g}$ for the water (Curves 18 and 19).

A test calculation shows that $9 \mu\text{g}$ erroneously added to the real weight of CO_2 will not upset the acceptability of a microcombustion analysis. (Example: $9 \mu\text{g}$ positive error in CO_2 for 3 mg of acetanilide means 71.17% C instead of 71.09% C.) With decimilligram samples, however, the correction cannot be ignored. (Example: $9 \mu\text{g}$ error in CO_2 for 0.5 mg acetanilide means 71.62% C instead of 71.09% C.)

If one has to deal with the weight gain of a 0.34-mm capillary absorption tube ($0.79 \mu\text{g}/\text{min.}$), the analytical results may no longer be acceptable depending upon circumstances. (Example: $24 \mu\text{g}$ error in CO_2 for 3 mg acetanilide means 71.31% C instead of 71.09% C.) With decimilligram samples, on the other hand, the results become completely worthless. (Example: $24 \mu\text{g}$ error in CO_2 for 0.5 mg acetanilide means 72.43% C instead of 71.09% C.)

*Boetius*⁸ states that tubes with capillary constrictions of 0.15 to 0.25 mm do not gain weight significantly, but that those with larger ones (0.3 to 0.4 mm) do. In his table of rates for the 0.15- to 0.25-mm capillary in terms of absolute humidity, the absorption values range from 5 to $35 \mu\text{g}$ per hour for absolute humidities ranging from 2.5 to 15.5 mg of water vapor per liter of air. Our absorption figures of $18 \mu\text{g}$ for Ascarite and $14 \mu\text{g}$ for Drierite through a 0.25-mm capillary for an absolute humidity of 8.5 mg of water per liter of air fall in the middle of his range and thus confirm his work.

From the difference between our absorption results with the 0.34-mm aluminum and 0.25-mm glass tubes, as well as from the table of *Boetius*, it may be seen that *the diameter of the capillary constriction is an exceedingly critical dimension whenever precise milligram or decimilligram analyses are involved*. Therefore, analysts using capillary diameters larger than 0.2 mm may be fully justified in deducting a correction based on time lapse before weighing.

Conclusions Regarding the Possibility of the Pregl Carbon-Hydrogen Determination with Decimilligram Samples.

As far as the accuracy of weighing the sample and the absorption tubes on the Garner balance is concerned, satisfactory carbon-hydrogen analyses of decimilligram samples are theoretically possible. From

reproducibilities of ± 0.26 and $\pm 1.65 \mu\text{g}$ for the two operations, and from the sample weight, and carbon percentage of the substance to be analyzed, one can calculate by methods of statistics the probable deviation of the carbon figure from theory. Such calculation shows that the cumulative error is not sufficient to throw the final result outside the customary $\pm 0.3\%$ limits. Assuming that all other experimental operations have been properly carried out, the deviation of carbon figures from theoretical in 95% of the analyses performed with acetanilide calculates to $\pm 0.27\%$ for a 0.5 mg sample; $\pm 0.13\%$ for 1 mg; and $\pm 0.06\%$ for 2 mg. For urea the corresponding deviations are the same. The deviation of the hydrogen figure in the case of acetanilide amounts to $\pm 0.24\%$ for 0.5 mg by similar calculation; $\pm 0.12\%$ for 1 mg and $\pm 0.06\%$ for 2 mg. For cyanuric acid the hydrogen deviations are likewise the same. Therefore *the Garner balance in itself is sufficiently accurate for carbon-hydrogen work with decimilligram samples.*

In spite of the theoretical possibility of performing such analyses, however, it has not yet been possible to do so in practice. The difficulty seems to lie in the fact that although both a sufficient weighing precision and accurate absorption corrections are possible with the idle absorption tube, the same necessary weighing precision cannot be duplicated in blanks. A much larger variance appears when measured volumes of pre-purified air are passed through than when the tube merely stands in the room. This problem is still under investigation, but the answer may lie in the retention of different amounts of moisture by each hydrate filling material after equal passages of dry air.

Acknowledgement.

Acknowledgement is hereby made to *R. P. Chapman*, Director of the Analytical and Testing Division of the Stamford Research Laboratories for permission to publish the work of this project and for valuable criticism; to *A. F. Kirkpatrick*, also of these laboratories, for assistance in the statistical aspects of this work; to *J. J. Moran* of the Kimble Glass Company, Vineland, N. J., for supplying the small-size flint glass absorption tubes used in our work; and to Mr. *Anthony Obuchowski* for making the light aluminum tubes described.

Summary.

The reproducibility of weighing the mass of small-size glass Ascarite and Drierite absorption tubes with 0.25-mm capillaries on the Garner balance has been investigated. A standard error of estimate for the Ascarite tube was found to be $\pm 1.65 \mu\text{g}$ and for the Drierite tube $\pm 2.65 \mu\text{g}$. Corresponding figures for light-weight aluminum absorption tubes with

0.34-mm capillaries were considerably higher. Filled glass absorption tubes standing idle in the room were found to exhibit weight increases with respect to time of the order of $0.201 \mu\text{g}/\text{min.}$ for Ascarite and $0.251 \mu\text{g}/\text{min.}$ for indicating Drierite. Tubes with larger capillaries (0.34 mm) showed a more rapid weight gain.

Absorption tubes filled with oxygen undergo a loss in weight, which remains the predominating phenomenon during the first 2 hours.

A limiting factor is indicated by failure to obtain consistent blanks.

Zusammenfassung.

Die Gewichtskonstanz kleiner C-H-Absorptionsröhrchen aus Glas mit kapillaren Verengungen von 0,25 mm innerem Durchmesser wurde mit der Garner-Mikrowaage untersucht. Die mittleren Fehler der Schätzungen wurden zu $\pm 1,65 \mu\text{g}$ für das Ascariteröhrchen und zu $\pm 2,65 \mu\text{g}$ für das Drieriteröhrchen berechnet. Die entsprechenden Zahlen für leichte Absorptionsröhrchen aus Aluminium mit Kapillaren von 0,34 mm innerem Durchmesser wurden merklich größer gefunden. Die Gewichtszunahme beim Liegen der gefüllten Glasabsorptionsapparate betrug $0,20 \mu\text{g}/\text{Minute}$ für das Ascariteröhrchen und $0,25 \mu\text{g}/\text{Minute}$ für das mit Indikator-Drierite gefüllte Röhrchen. Absorptionsapparate mit Kapillaren von 0,34 mm innerem Durchmesser zeigten entsprechend größere Gewichtszunahmen.

Sauerstoffgefüllte Absorptionsröhrchen zeigen außerdem einen durch Austausch mit der Atmosphäre verursachten Gewichtsverlust, der während der ersten zwei Stunden überwiegt.

Bisher unbekannte Faktoren verhindern es, in Leerversuchen gleichbleibende Gewichtsänderungen der Absorptionsapparate zu erhalten.

Résumé.

La reproductibilité des pesées des petits tubes d'absorption en verre à ascarite et à drierite avec des capillaires de 0,25 mm sur la balance de Garner a été étudiée. On a trouvé une erreur standard de $\pm 1,65 \mu\text{g}$ pour le tube d'ascarite et de $\pm 2,65 \mu\text{g}$ pour le tube de drierite et des chiffres considérablement plus élevés avec des tubes d'absorption très légers en aluminium ayant des capillaires de 0,34 mm. Des tubes d'absorption en verre remplis et suspendus inutilisés dans la pièce présentent des gains de poids par rapport au temps de l'ordre de $0,20 \mu\text{g}/\text{min}$ pour l'ascarite et de $0,25 \mu\text{g}/\text{min}$ pour la drierite. Les tubes avec capillaire plus grand (0,34 mm) ont présenté un gain de poids plus rapide. Les tubes d'absorption remplis d'oxygène subissent une perte de poids qui reste le phénomène prédominant pendant les deux premières heures. On donne un facteur limite dans l'impossibilité de fixer une valeur déterminée pour l'essai à blanc.

Literature Cited.

¹ F. Pregl and H. Roth, Quantitative Organic Microanalysis, 3rd English Ed., translated by E. Daw, pp. 15—68. Philadelphia: P. Blakiston's Son and Co. 1937.

- ² *E. Titov*, *Zavodskaya Lab.* **9**, 853 (1940).
- ³ *R. Belcher* and *C. Spooner*, *J. Chem. Soc. London* **1943**, 313.
- ⁴ *M. Korshun* and *N. Gel'man*, *Novye Metody Elementarnogo Mikroanaliza* (New Methods of Elementary Microanalysis), pp. 27—55. Moscow-Leningrad: State Scientific Technical Publishers of Chemical Literature. 1949. English translation by *J. Kuck* and *P. Bolton* in press. New York: T. Crowell Co. 1954.
- ⁵ *J. Unterzaucher*, *Chem. Ing. Tech.* **22**, 3940 (1950).
- ⁶ *J. A. Kuck*, *P. L. Altieri* and *A. K. Towne*, *Mikrochim. Acta* **1953**, 254.
- ⁷ *J. A. Kuck* and *M. Arnold*, *Mikrochem.* **38**, 522 (1951).
- ⁸ *M. Boetius*, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl, pp. 97—98. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1931.
- ⁹ *G. Royer* and Coworkers, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **13**, 575 (1941).
- ¹⁰ *Al Steyermark* and Coworkers, *Analyt. Chemistry* **21**, 1557 (1949).

From the Microanalytical Laboratory, Stamford Research Laboratories,
American Cyanamid Company, Stamford, Conn., U. S. A.

Dumas Nitrogen Determination with Decimilligram Samples.

By

J. A. Kuck and Patricia L. Altieri.

With 1 Figure.

(Received January 15, 1953.)

The heavy-duty quartz fiber balance of *Garner*¹ opens up the possibility of determining nitrogen in decimilligram samples since they can now be weighed in a 0.4-g combustion boat with a precision of $\pm 0.74 \mu\text{g}^2$. The $\pm 0.26 \mu\text{g}$ reproducibility for weighing the boat is significantly better than that obtained with the usual microchemical balances of agate-knife construction.

Although the determination of nitrogen in decimilligram aliquots of sample solution has long been used in the so-called "ultramicro *Kjeldahl*"³⁻⁷, an analogous procedure for *Dumas* has only recently been reported⁸. *Dumas* techniques involving the use of aliquots had previously been described, but the samples were weighed on the analytical balance, suitable aliquots of a 1% carbon tetrachloride solution or a mixture of the sample with powdered copper oxide being taken for ordinary work at the milligram level^{9,10}.

In the present paper, however, we now describe a *Dumas* method where 0.1- to 0.4-mg samples of material are actually weighed out and handled. We also report a satisfactory small-size nitrometer suitable for measuring the small volumes of nitrogen which have to be collected. By means of the *Garner* balance decimilligram samples can also be weighed out directly for the *Kjeldahl* and the experimental details for the rest of this determination have already been worked out and verified at an even smaller range; i. e. with microgram samples³⁻⁷.

Table I gives a useful set of calculated values for the tolerance in weighing decimilligram samples for the *Dumas*. Three compounds with widely different nitrogen percentages serve as examples. For a 0.2-mg

sample the allowable weighing error ranges from $9\text{ }\mu\text{g}$ in a low nitrogen compound like myristamide to $1\text{ }\mu\text{g}$ in a high one like urea. With samples of larger size more latitude in weighing is permitted; e. g. for 0.5-mg samples of the same substances the tolerance ranges from 23 to $3\text{ }\mu\text{g}$. Hence, the value $\pm 0.74\text{ }\mu\text{g}$, which represents the deviation around the true weight of sample that can be expected in two successive weighings of the boat on the *Garner* balance, lies well within the smallest tolerance listed in Table I.

Table I. Tolerances for Weighing Samples.

Compound	Theory % N	Weighing error in mg which will give an error of 0.3 % N		
		0.2-mg Sample	0.5-mg Sample	1.0-mg Sample
Myristamide	6.16	0.0096	0.0244	0.0488
Azobenzene	15.37	0.0039	0.0098	0.0195
Urea	46.67	0.0013	0.0032	0.0067

In the same way another table could be prepared to show the tolerance permissible in reading the volume of nitrogen collected in a small-size *Dumas* nitrometer. Here, for a 0.2-mg sample, an error up to $\pm 0.5\text{ }\mu\text{l}$ in reading the volume of nitrogen involved will not throw the nitrogen percentages outside the 0.3% limit. Correspondingly, for a 1.0-mg sample, the permissible error can rise to as much as $\pm 2\text{ }\mu\text{l}$ without danger to the acceptability of the analysis.

The above calculations do not consider the actual bore of the nitrometer, which was chosen as a compromise between conflicting requirements for efficiency of operation and precision. The quantity of nitrogen ordinarily to be expected from decimilligram samples calls for a nitrometer of about 0.2-ml capacity. This is a convenient size, although in the case of samples with a high percentage of nitrogen, e. g. urea with 46.67% N, only 0.2-mg samples can be used since 0.5- or 1.0-mg samples will cause such a nitrometer to overflow with nitrogen.

A suitable nitrometer is shown in Fig. 1. Its measuring tube has a bore of about 0.9-mm diameter and is graduated in microliters with every tenth one enumerated. Fractions of microliters have to be estimated. The largest estimation error for all readings will not be more than $0.1\text{ }\mu\text{l}$, which is well within the tolerance calculated for 0.2-mg samples. Associated with the problem of correctly measuring decimilliter volumes of nitrogen is the question of gas expansion or contraction due to temperature change. In a modern air-conditioned laboratory, however, it may be assumed that the temperature of a liquid and gas will remain fairly constant and that volume changes due to temperature fluctuation will be negligible.

If a source of constant-temperature water is available, the added refinement of a water jacket for the nitrometer is recommended as a desirable safeguard against local variations of temperature.

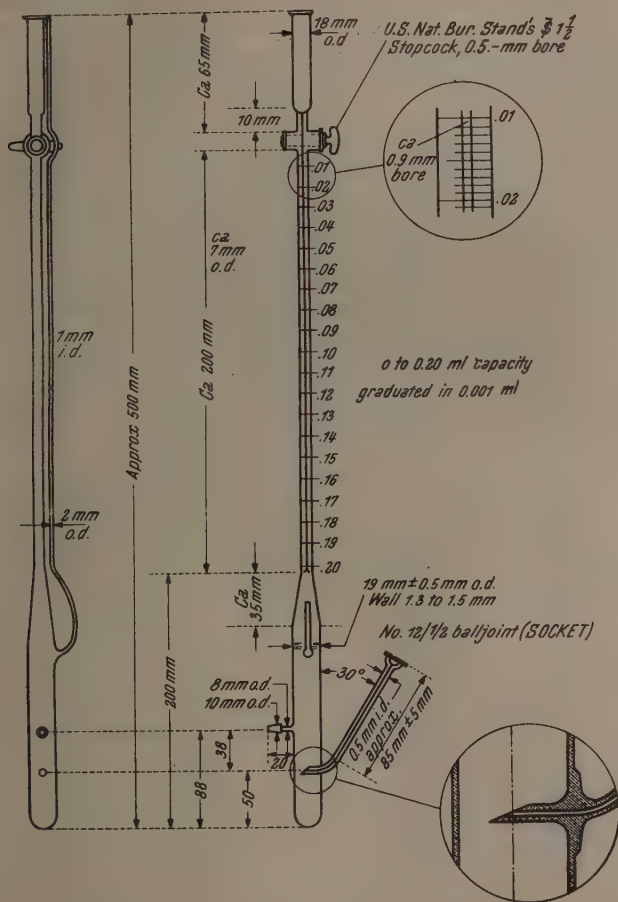


Fig. 1.

In constructing this nitrometer it was found necessary to modify the gas inlet so that it will give sufficiently small bubbles of nitrogen which will not clog the fine bore of the graduated portion. The diameter of the inlet orifice can be adjusted very exactly before sealing the arm into position through the wall of the nitrometer. Clogging of the bore by

large gas bubbles can also be remedied, when it does occur, by the use of a mechanical aid consisting of the point of a thin steel sewing needle which will freely pass through the entire length of the graduated bore. By means of a horseshoe magnet with poles separated far enough to encompass the nitrometer stem, it can be moved up and down the tube to break up or move upward any blocking bubble. To facilitate reading the gas volume at atmospheric pressure the nitrometer is provided with an external parallel tube of the same internal bore so that the final reading can be made after setting two identical and adjacent menisci to the same height. The top of this tube is sealed off with a partially plugged, one-hole rubber stopper whenever the levelling bulb is lowered to permit gas entry into the nitrometer from the combustion tube.

With the *Garner* balance and the nitrometer described we have been able to obtain acceptable *Dumas* determinations with 0.4- and 0.1-mg samples. Results are given in Table II. Although the first trials were carried out with a scaled-down combustion tube of 6-mm o. d., it was later found that a combustion tube of ordinary size could be substituted. In fact, the larger tube proved better since the copper spiral was used up too rapidly in the smaller one.

Table II. Decimilligram Samples of Azobenzene (15.37% N).

30 ml CO ₂ for sweeping		50 ml CO ₂ for sweeping	
mg Sample	% N	mg Sample	% N
(1)	0.4200		0.4552
	16.03		15.33
	0.4170		0.4130
	15.68		15.35
	0.4114	(2)	0.4326
	15.87		15.21
	0.3798		0.4626
	15.28		15.31
	0.4055		0.4394
	15.48		15.73
	Mean = 15.67		Mean = 15.38
(3)	0.1273		0.1251
	15.31		14.87
	0.1158		0.1372
	15.59		14.71
	0.1178	(4)	0.1354
	15.78		16.29
	0.1201		0.1365
	15.38		16.51
	0.1364		0.1115
	15.04		17.92
	Mean = 15.42		Mean = 16.06

All determinations of each block followed one another without interruption. The numbers of the blocks indicate the order of performance. All results obtained are included in the Table.

Procedure.

Tube Filling: The permanent filling was of the type described in *Pregl-Roth* and other standard works, but differed in the lengths of its

respective layers. A clean, empty, quartz combustion tube of standard size received the layers in the following order: 2 mm of ignited asbestos to close off the tip; 130 mm of coarse cupric oxide (20–30 mesh); 1 mm of asbestos; 80 mm of clean copper gauze reduced in ethanol vapor; 1 mm of asbestos; 60 mm coarse cupric oxide (20–30 mesh); and 1 mm of asbestos. This makes 275 mm of permanent filling and leaves about 75 mm to project beyond the exit end of the 200 mm furnace, the beginning of both the filling and the furnace being coincident on the other side.

The removable filling is added in this order: 50 mm of coarse cupric oxide (20–30 mesh); the boat with sample; 20 mm of fine cupric oxide (30–100 mesh) around and above the boat; and 60 mm of coarse cupric oxide (20–30 mesh). This makes a temporary filling of 130-mm length and fills the combustion tube to within 120 mm of its entrance end.

For reproducing a blank with different combustion tubes, the density of packing of a given layer of the tube filling is more important than its dimension. Therefore the layers of filling should always be tightly tamped in place. The permanent tube filling can be used indefinitely if some of the copper gauze remains in a reduced condition.

Samples: A 0.1- to 0.4-mg sample is weighed in a small platinum combustion boat (0.4 g) on the *Garner* balance.

Heating: The furnaces used are automatic units of the *Flaschenträger* type with platinum wire windings. The long burner is set at 800°C, the temperature being taken inside an empty quartz combustion tube by a Pt/Pt–Rh thermocouple. The short movable burner, also electric, is set at 880°C. Nitrogen percentages of 0.4-mg test samples have been found to run high if the temperature of either furnace falls below the mentioned values.

Carbon Dioxide: Carbon dioxide is obtained from a conventional double Kipp generator assembly, clear calcite being substituted for marble. This arrangement gives gas with a steady blank which amounts to $8 \cdot 10^{-3}$ ml for every 100 ml of carbon dioxide passed into the nitrometer. The carbon dioxide is scrubbed free of hydrochloric acid vapor by passage through a trap containing pure, saturated sodium bicarbonate solution. It is dispensed from the usual graduated gasometer.

Nitrometer Readings: The confining liquid of 50% aqueous potassium hydroxide is changed every three days to prevent gas bubbles from sticking to the mercury. It has not been found necessary to apply any calibration correction to the readings of the present nitrometer and in view of the remarkable uniformity of capillary tubing, none should be needed. The usual 2% correction to cover the aqueous tension of the 50% potassium hydroxide, the shape of the meniscus, and volume of solution adhering to the walls is used. Readings of the mercury barometer with brass scale at room temperature are reduced to 0°C.

Stopcock Lubrication: White vaseline is used for the upper stopcock of the nitrometer, which must come in contact with the potassium hydroxide. "Cellogrease", a lubricant with a heavier body, is used for the two-way gas inlet stopcock.

Primer: At the start of each day an unweighed sample of about 3 mg of azobenzene is burned before decimilligram samples are subjected to analysis.

Carrying Out the Determination: The newly filled combustion tube is swept through three times with 100-ml portions of carbon dioxide while still cold and then three more times after the large furnace has been drawn over the permanent filling. After microbubbles have been obtained, the first combustion of the sample is started. The graduated column of the nitrometer is filled with liquid and the upper stopcock is closed off. At the same time the comparison tube is sealed off with its stopper and the levelling bulb is put down. Then the flow of carbon dioxide is cut off at the gasometer, the two-way stopcock from the combustion tube opened to the nitrometer, and the small furnace set in motion toward the large one. When the mercury in the nitrometer begins to back up into the side arm, the combustion is assumed to be complete and the nitrometer stopcock is closed again.

For the second ignition, carbon dioxide is admitted to the combustion tube and the two-way stopcock is cautiously adjusted so that the nitrogen bubbles ascend slowly and separately into the nitrometer. After 30 ml of carbon dioxide has passed through the combustion tube, both furnaces are pushed back out of the way and another 20 ml of gas is swept through while the tube is cooling. The gasometer and inlet stopcocks are then both closed and the nitrogen volume is read after 10 minutes, the level of liquid in both tubes being maintained at the same height by means of the levelling bulb.

In the analysis of 0.1-mg samples, sweeping with 30 ml of carbon dioxide (25 ml through the tube hot and 5 ml through cold) was found more satisfactory.

Blank: The determination of a blank is carried out exactly as a combustion. This implies a new temporary filling as well as the double ignition.

Calculation of the nitrogen percentage is carried out as on the customary milligram scale.

Discussion of Results.

Table II shows better accuracy for 0.4-mg than for 0.1-mg samples, the mean of block (2) being in the closest agreement with theory. The mean of block (3), for 0.1-mg samples, however, is also very close, but that of block (4) is worthless. In connection with the latter it should be pointed out that the blank from 50 ml of carbon dioxide is almost

twice as large as for 30 ml and therefore may be too big for the small volume of nitrogen collected. (Example: 0.0072 ml of blank for 0.0268 ml of N_2 .)

In a comparison of the precision of the four blocks, application of the χ^2 test discloses that there is no practical probability that the variances in Table II are homogeneous; i. e. the variances within the groups are not the same. Therefore it is not justifiable to draw conclusions from the present data concerning the influence of the two variables deliberately introduced into the "balanced block" experiment. These were volume of sweep carbon dioxide and size of sample. More experiments, carefully designed and controlled, will be necessary for a proper evaluation of the *Dumas* analysis with 0.1-mg samples. A search for significant variables at this lower level may prove fruitful, however, and further experiments in this direction are being undertaken.

Acknowledgement.

Acknowledgement is hereby made to *R. P. Chapman*, Director of the Analytical and Testing Division of the Stamford Research Laboratories, for permission to publish the results of this project and for valuable criticism; and to *A. F. Kirkpatrick*, also of these laboratories, for assistance in the statistical aspects of this work.

Summary.

A small-size *Dumas* nitrometer of 0.2-ml capacity, graduated in microliters, and permitting estimation of tenths of microliters, has been described. The 0.4-mg samples are weighed on the Garner quartz fiber balance. The standard error of estimate from 10 serial analyses with 0.4-mg samples of azobenzene was computed equal to $\pm 0.28\%$ N. For 0.1-mg samples the corresponding figure is $\pm 0.96\%$ N, but it should be possible to improve this value.

Zusammenfassung.

Ein Azotometer wird beschrieben, dessen Meßrohr in Mikroliter geteilt ist und einen Gehalt von 0,2 ml hat. Zehntel-Mikroliter können geschätzt werden. Einwaagen von 0,4 mg Substanz werden mit der Garner Mikrowaage vorgenommen. Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung wurde aus den Ergebnissen von zehn Azobenzol-Analysen zu $\pm 0,28\%$ Stickstoff ermittelt. Die entsprechende Zahl für 0,1-mg-Proben, $\pm 0,96\%$ Stickstoff, dürfte einer Verbesserung zugänglich sein.

Résumé.

On décrit un petit nitromètre *Dumas* de 0,2 ml de capacité, gradué en microlitres et permettant l'estimation de dixièmes de microlitres. Les échantillons de 0,4 mg sont pesés sur la microbalance à fil de quartz de Garner.

L'erreur standard déterminée sur 10 analyses en série avec des prises de 0,4 mg d'azobenzène est estimée à $\pm 0,28\%$ N. Pour des prises d'essai de 0,1 mg le chiffre correspondant est $\pm 0,96$ N, mais il doit être possible d'améliorer cette valeur.

Literature Cited.

- ¹ J. A. Kuck, P. L. Altieri and A. K. Towne, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 254.
- ² J. A. Kuck, P. L. Altieri and A. K. Towne, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 1.
- ³ K. Linderström-Lang and H. Holter, *Z. physiol. Chem.* **220**, 5 (1933).
- ⁴ D. Bruel, H. Holter, K. Linderström-Lang and K. Rozita, *C. r. trav. lab. Carlsberg, Sér. Chim.* **25**, No. 13, 289 (1946).
- ⁵ E. Tompkins and P. Kirk, *J. Biol. Chem.* **142**, 447 (1942).
- ⁶ J. A. Kuck, A. Kingsley, D. Kinsey, F. Sheehan and G. F. Swigert, *Analyt. Chemistry*, **22**, 604 (1950).
- ⁷ B. Grunbaum, F. Schaffer and P. Kirk, *Analyt. Chemistry* **24**, 1487 (1952).
- ⁸ W. Kirsten and B. Wallberg-Olausson, *Analyt. Chemistry* **23**, 927 (1951).
- ⁹ J. Niederl, O. Trautz and W. Saschek, *Mikrochem., Emich-Festschr.* 219 (1930).
- ¹⁰ W. Saschek, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **3**, 198 (1931).

Contribution from the Analytical Laboratories, Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Manchester.

Micro Analytical Determination of Carbon and Hydrogen.

An Investigation on the Quality of Lead Dioxide used for the Absorption of Oxides of Nitrogen.

By

F. R. Cropper.

With 5 Figures.

(Received July 21, 1953.)

In the conventional *Pregl* micro apparatus for determination of carbon and hydrogen¹, the products of combustion are passed through a tube packed with reagents to remove halogens and sulphur, and then to a section containing lead dioxide granules at 180° C to remove oxides of nitrogen; the oxygen emerging from the lead dioxide "mortar" carries the water and carbon dioxide from the compound under test into weighed absorption tubes containing reagents for absorbing the water and the carbon dioxide, in that order. If the lead dioxide granules allow oxides of nitrogen to pass, the latter are carried through the water-absorption tube (without affecting the H result unless free condensed water is present to absorb it as nitrous and nitric acids) and are held by the carbon dioxide absorption tube, thus giving rise to high C figures. The preparation of lead dioxide granules of satisfactory behaviour has long been a source of difficulty to micro-analysts, who have had to rely on an empirical process involving treatment of commercial material with nitric acid, washing acid-free, and granulating by hand, followed by trials on the combustion of a standard substance in a micro-combustion tube. This procedure is fairly satisfactory in most laboratories, where the proportion of nitrogenous compounds tested for C and H may be relatively small, so that the lead dioxide section (and the stock of lead dioxide powder) does not then become exhausted very quickly; in these laboratories, however, about 95% of the samples received for C and H determination contain nitrogen, so that there has always been a relatively heavy demand

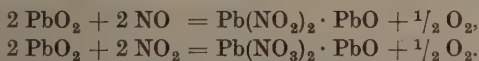
for good quality lead dioxide granules. Adoption of the "rapid" combustion method² at one period increased consumption of lead dioxide to about ten times the consumption in the *Pregl* apparatus, so that several different supplies of lead dioxide powder came into use as required; these varied considerably in their behaviour in microcombustion trains, and the present investigation was started in an endeavour to gain fundamental information on the quality of lead dioxide.

The lead dioxide granules have to be satisfactory in several respects before a batch can be regarded as a good one; when a combustion train is first set up, a number of unweighed combustions are done to "condition" the apparatus and then several control tests are done on a standard substance (e. g. *p*-nitroaniline) in order to ascertain what correction values have to be applied to both water and carbon dioxide weights to give the correct % H and % C figures. If these corrections are unduly great, further tests are done until they fall within a tolerable limit (the H correction figure should usually be nil). This period, during which the apparatus "settles down", is liable to be a prolonged one when a "poor" batch of lead dioxide is used, with serious loss of output of work by operators on routine analysis. The important properties of lead dioxide are, therefore:

1. It must "settle down" quickly, so that the correction figures become steady in the first few control analyses.
2. It must give small correction figures which remain steady during the life of the charge; the correction figures preferably have a negative sign (i. e. the absorption tubes in the control tests should weigh too much).
3. Each charge in a combustion tube must have a long life in terms of number of routine tests on nitrogenous compounds.

Little is known as to what contributes to a rapid "settling down"; it was thought that the hardness of granules, their moisture content, presence of adsorbed carbon dioxide or of residual nitric acid (from the acid washing stage in purification) might play some part in causing erratic correction figures when the combustion train is first used. When once the apparatus has "settled down", the magnitude and steadiness of the correction figures would then be functions of the *efficiency* of the granules in retaining oxides of nitrogen; the life of each charge of granules would depend on the *capacity* of the reagent for combining with oxides of nitrogen. The primary object of this investigation was, therefore, to set up methods for testing the efficiency and capacity of various batches of lead dioxide granules; further consideration led to experiments which revealed that the behaviour of granules is dependent on the physical form of the powder from which they are made, and to establishment of recipes for production of lead dioxide powder of suitable quality.

The only analogous work noted in the literature was that of *Kirner*³, who put known volumes of nitric oxide into the gas stream (nitrogen or oxygen) entering a microcombustion tube, and then weighed the lead dioxide absorption tube; from these tests it was deduced that the reactions proceed according to the equations:



From this it follows that a 6-g charge of lead dioxide (in a 2-cm layer in a tube 1 cm diam. as in a *Pregl* combustion tube) would *theoretically* absorb 1150 mg of nitrogen dioxide, and would therefore last for about 3 months when used for testing nitrogenous compounds at the average rate of 35 samples per week.

Development of a Test for the Efficiency and Capacity of Lead Dioxide for Absorbing Nitrous Fumes.

It was intended that the test should be designed to give results showing the efficiency and capacity of the usual charge of lead dioxide for absorbing nitrogen dioxide under the precise conditions encountered in a C and H determination; to do this about 5 mg of nitrogen dioxide would have to be swept in a stream of oxygen at 5 ml/min. for 10 min. into the usual charge of lead dioxide and the weight of nitrogen dioxide emerging from the granules would be determined. Since an error of ± 0.03 mg in the weight of the CO_2 -absorption tube in a C and H determination is significant (it corresponds to ± 0.2 unit at 50% C level on a 4 mg sample), it would be necessary to be able to detect nitrogen dioxide in the range, say, 0.01–0.05 mg in the oxygen emerging from the granules in this efficiency test.

In order to measure the relative capacity, considerable amounts of nitrogen dioxide would have to be swept into the lead dioxide (in 5-mg lots during about 10 minutes each lot) until the amount of nitrogen dioxide emerging from the lead dioxide had reached 0.03 mg per 5 mg nitrogen dioxide swept in; the total weight of nitrogen dioxide put into the lead dioxide would then be called the relative capacity.

The *Griess-Ilosvay* reagent (sulphanilic acid/ α -naphthylamine) has been used to measure low concentrations of nitrogen dioxide⁴. The test involves the conversion of nitrogen dioxide into equal amounts of nitrous acid and nitric acid, so that the former diazotises the sulphanilic acid, which couples with the α -naphthylamine; the colour of the resultant solution is measured. Rather more than 50% of the nitrogen dioxide is recovered as nitrite when a static system of absorption is used⁴, but such a system would not be particularly suitable for the capacity tests (when relatively large volumes of oxygen would be tested) and it was

considered better to adopt a dynamic flow method and to a) set up a calibration curve for colour intensity vs. standard sodium nitrite, and b) find the efficiency of absorption of nitrogen dioxide and conversion to nitrite under the prevailing conditions, and then to use the observed % recovery factor in calculations on the results obtained in subsequent applications of the test.

The magenta colour given by coupling diazotised sulphanilic acid with α -naphthyl-ethylene diamine (N. E. D.) in acid solution was found to be about 5 times as sensitive as that given by the *Griess-Ilosvay* reagent (compare Ref. 5). Preliminary tests with this system showed that variation in the amount of N hydrochloric acid present (from 1.0–5.0 ml N HCl per test) had negligible effect on the optical density, so that with the equivalent of 3.0 ml in each test there is no error due to variation in amount of acid. Since nitrate accompanies nitrite in the solutions obtained by absorption of nitrogen dioxide the effect of nitrate on colour intensity was checked; no material effect on optical density was observed with 0, 1 and 2 ml 0.001 N sodium nitrate added to 1 ml 0.001 N sodium nitrite prior to the diazotisation stage. Tests in which the sulphanilic acid was mixed with N. E. D. prior to the addition of nitrite gave the same results as tests with separate diazotisation and coupling stages. All subsequent tests were therefore carried out with the mixed reagents, i. e. the sulphanilic acid and N. E. D. solutions were stored separately, and were mixed prior to use. A calibration graph was set up using known amounts of nitrite; a straight line for optical density vs. mg N present as nitrite was obtained which passed through the origin and through the point optical density 0.79, 0.014 mg N present as nitrite.

The apparatus for supplying known amounts of nitrogen dioxide in oxygen was constructed with particular attention to the special needs for testing lead dioxide, i. e. the nitrogen dioxide had to be supplied at fairly constant concentration in a stream of oxygen at the required rate during about 5–10 minutes. The method used involved metering nitric oxide from a vertical calibrated tube *B* (attached to a mercury reservoir *R*) via a fine capillary tip *T* into the stream of oxygen at *D* (see Fig. 1); the nitric oxide (which was prepared by the action of dilute sulphuric acid on sodium nitrite/potassium iodide mixture) was stored over water in the gas sampling tube *A*. Oxygen was kept flowing at the required speed at inlet point *D*, so that it converted the nitric oxide to nitrogen dioxide and swept it via the narrow delivery pipe *E* to the absorption system. The measuring tube *B* consisted of 2 sections, the lower having a capacity of 1 ml (graduated in 0.01 ml) for use in metering small volumes for tests on low concentrations of nitrogen dioxide, for calibration purposes; the upper section had a capacity of 5 ml (graduated in 0.1 ml) and was used for measuring larger volumes for sweeping into

the lead dioxide. Several capillary tips *T* were required during the course of this work, and these were made so fine, by trial and error, that volumes as low as 0.04 ml nitric oxide ($\equiv 0.08$ mg as NO_2) could be metered into the oxygen stream during about 5 minutes.

In the following trials, the absorption system attached to *E* consisted of

1. an evacuated chamber of 500 ml capacity, or
2. two sintered plate bubblers in series, or
3. two sintered plate bubblers followed by the evacuated chamber.

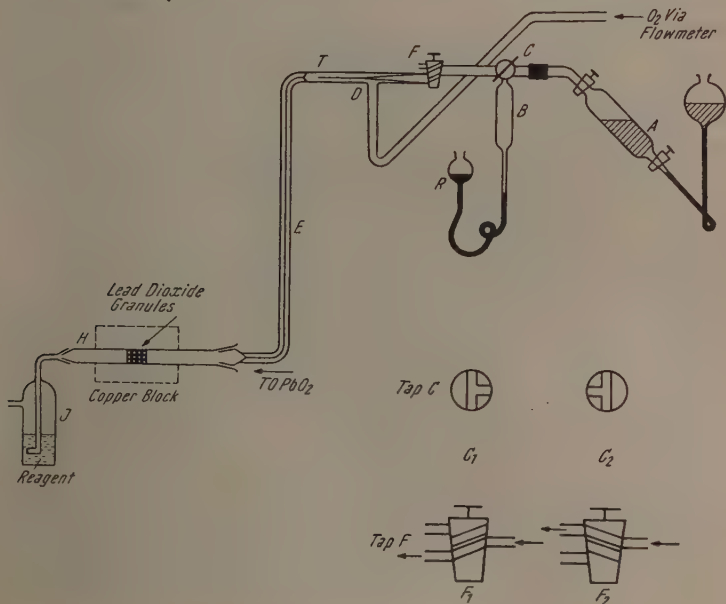


Fig. 1. Nitric Oxide Metering Apparatus.

In the first series of tests, nitric oxide was metered into the oxygen stream (5 ml/min.), and fed directly into the evacuated chamber, which contained 25 ml 0.1 N sodium hydroxide or the mixed sulphanilic acid/N. E. D. reagents; the chamber was shaken for 10 minutes and the colour (developed subsequently in the case of sodium hydroxide experiments) was measured. The results corresponded to recoveries, as nitrite, of 54–63% of available nitrogen in the alkali experiments, and 49–55% of available nitrogen in the mixed reagent experiments; in the latter, 2–5% more (calc. on available nitrogen) was obtained when the chamber was given a second wash (and standing for 1 hour) with fresh mixed reagents. The work confirmed the claims of *Patty* and *Petty*^A, that

rather more than 50% available nitrogen is obtained as nitrite in a static absorption system, and showed that the apparatus was reliable as a means of metering nitric oxide into the stream of oxygen.

Two tests were carried out in which the evacuated chamber was replaced by two sintered plate bubblers, each with sulphanilic acid/N. E. D. reagent; in each case the recovery in the first bubbler was 21–23%, while the second bubbler was almost free from colour. Two further tests with two sintered plate bubblers followed by the evacuated chamber. gave 23–24% recovery in the first bubbler and very small recovery in the second bubbler and in the evacuated chamber. Hence the low recovery in the first bubbler could not be due to inefficiency in absorbing nitrogen dioxide, nor to incomplete oxidation of nitric oxide to dioxide in the time allowed, since no nitric oxide or nitrogen dioxide had got past the first bubbler. The only likely causes of such low results could be

a) Oxidation of the nitrite, by the oxygen stream, to nitrate, before it could diazotise the sulphanilic acid, or

b) Adsorption of nitrogen dioxide on the walls of the bubbler (which, of course, had to be rinsed out between each test, and therefore presented a "fresh" glass surface to the gas stream during each test).

The contents of the first bubblers were tested for nitrate by the 2:4-xylene-1-ol method⁶, and amounts approximately equal to the nitrite were found; there was no appreciable amount of nitrate in the second bubblers or in the chamber; 1 ml 0.001 N sodium nitrite in 0.1 N hydrochloric acid was not affected by bubbling oxygen through for 15 minutes.

The sintered plate bubblers were thoroughly coated internally with paraffin wax, with the exception of the sintered plates themselves; the tests were carried out as before (with two bubblers followed by the evacuated chamber), but the reagents were shaken in the bubblers for 10 minutes at the end of each experiment. The results of duplicate tests are given in Table I.

Table I. Results Using Sulphanilic Acid/N. E. D. Reagent in Waxed Bubblers.

Test	Vol. of NO taken ml	% Recovery*			
		1st Bubbler	2nd Bubbler	Evacuated Chamber	Total
A	0.12	40.0	3.6	1.8	45.6
B	0.16	40.5 + fresh reagent, overnight: 2.0	2.7	1.7 + fresh reagent, overnight: 3.6	44.9 5.6 } 50.5

* Calc. as % of available nitrogen recovered as nitrite.

The increase in the % recovery from about 23% to 40% in the first bubbler is due to the use of wax to prevent adsorption of nitrogen oxides on the glass surfaces. In test *B*, further quantities of reagent were used to rinse out the bubblers and the evacuated chamber; the slow development of colour (amounting to about 5% of the available nitrogen) showed that the nitrogen dioxide is held tenaciously, presumably by the surfaces in the sintered plates and on the walls of the chamber. Total recovery in test *B* was 50.5%.

For all practical purposes, it was considered that future tests could now be done with a single waxed bubbler only, and that a 40% recovery figure could be used in the calculations. The apparatus was therefore set up as shown in Fig. 1, i. e. with lead dioxide in *H*, and with one bubbler, *J*.

The Determination of Efficiency and Relative Capacity of Lead Dioxide Granules.

Summary.

2–4 ml lots of nitric oxide are repeatedly fed into the oxygen stream (5 ml/min.) at intervals of 5 minutes (each followed by a 10 minutes period with oxygen only) and are passed into the lead dioxide packed in a tube 1 cm diam. so as to give a layer 2 cm long, and held at 180° C throughout the test; the exit gas is passed through one waxed sintered glass bubbler, and at suitable stages of the test the colour is measured. The result obtained when 3–4 lots of nitric oxide have been used can be calculated as the efficiency of the batch. The test is continued (with fresh charges of the reagent) until the colour corresponds to more than 0.03 mg nitrogen dioxide emerging from the lead dioxide per 5 mg put in; the total amount of nitrogen dioxide used up to this stage is taken as the relative capacity of the batch.

Special Apparatus.

Apparatus for metering nitric oxide and oxygen into lead dioxide granules, and for detecting nitrogen dioxide in the emergent gas (see Fig. 1).

This apparatus consists of a chamber *A* to hold the supply of nitric oxide, a graduated chamber *B* (in which nitric oxide can be measured and expelled by pressure of the mercury in the attached reservoir), and a capillary *T* through which the nitric oxide can be injected into the oxygen stream entering at *D*. The delivery pipe *E* is attached to a piece of micro-combustion tubing about 12" long, 1 cm int. diam., which is held in a copper block mounted on a stand; the other end of the combustion tubing is attached to the inlet pipe of a sintered glass bubbler *J*.

The chamber *B* has two sections, the upper having a capacity of 5 ml (graduated in 0.1 ml), and the lower having a capacity of 1 ml (graduated in 0.01 ml); it is attached to taps *C* and *F*, so that manipulation of these taps (see Fig. 1) makes it possible to fill *A* and *B* as required. The oxygen supply at *D* is regulated at 5 ml/min. according to a flowmeter. The interior of the delivery pipe *E*, and of the sintered glass bubbler (except the sintered plate itself), is coated with paraffin wax.

Special Reagents.

1. Nitric oxide.

Cover about 50 g sodium nitrite with water, add about 50 g sodium iodide, and slowly run in 10% sulphuric acid as required; pass the gas through 5% sodium hydroxide solution, sweep the apparatus clear of nitrogen dioxide and collect the nitric oxide in a reservoir by displacement of water. Check the purity of the nitric oxide by taking 200 ml in a gas sampling tube containing 100 ml water, add 10 ml of 20 vol. hydrogen peroxide (previously neutralised to phenol phthalein), shake, pour the solution into a conical flask and titrate with 0.2 N sodium hydroxide.

2. Sulphanilic acid.

Mix 5.0 ml 0.5 N sulphanilic acid with 10 ml 20% potassium bromide and 30 ml N hydrochloric acid and make to 250 ml with water.

3. N-(α -Naphthyl)-ethylene diamine dihydrochloride (N. E. D.).

Dissolve 0.1 g N-(α -naphthyl)-ethylene diamine dihydrochloride in 100 ml 0.1 N hydrochloric acid.

4. 0.001 N Sodium nitrite.

Dilute 2.0 ml 0.5 N sodium nitrite to 1 litre with water. This must be prepared freshly immediately before use.

Procedure.

Treat the lead dioxide powder with nitric acid, wash acid-free and convert to granules in the usual manner¹. Grade the product between B. S. sieves 10 and 36.

Charge 6 g of the granules into the 1-cm diam. combustion tube (*H*) in such a way that a "plug" of granules about 2 cm long is formed in the middle of the tube; place small rolls of silver wire at each end of the "plug" to hold the granules in position. Mount this tube in the copper heating block and maintain at 180–190°C.

Set up the nitric oxide metering apparatus without attaching *H* and *J* (Fig. 1), raise *R* to bring the mercury to tap *C* (at position *C*₂) and turn *C* to position *C*₁ so that, by lowering *R*, *B* is filled with nitric oxide from *A*; turn *C* to *C*₂ and expel some nitric oxide via *C* and *F* (at position *F*₂). Pass oxygen at 5 ml/min. into *D* and turn *F* to *F*₁ so that the air in the glass tube between *F* and the tip *T* becomes filled with nitric

oxide and then shut F ; excess nitric oxide emerging at T will be converted to nitrogen dioxide and will be swept out at E by the stream of oxygen. If necessary, turn C to C_1 , and adjust the amount of nitric oxide in B so that, with the mercury levels in R and B equal, the mercury surface in B is near the bottom of the calibration marks in the large section of B .

Connect E to the combustion tube H containing the granules, and connect the exit from the combustion tube to a waxed sintered glass bubbler J ; charge the bubbler with 25 ml of sulphanilic acid (reagent 2) and 1 ml N. E. D. (reagent 3). Allow oxygen to sweep through the absorption train to check that the lead dioxide itself does not give a high "blank" result. Read the mercury level in B (with the mercury in R level to it) and then raise R to give an initial pressure in B of about 50 mm Hg above atmospheric, and turn F to F_1 to allow approx. 2–4 ml nitric oxide to pass through T in 5 minutes (this will be governed by the size of the orifice at T and the pressure due to mercury level in R being above that in B). Then shut F , and sweep the nitric oxide (now converted to nitrogen dioxide) from T through to the lead dioxide. Lower R to make the mercury level equal to that in B , read the mercury level in B , and record volume of nitric oxide taken. Observe the colour in the bubbler, and if it has changed to pale violet, dilute to 50 ml with water in a graduated flask, read optical density in a 1-cm cell on a Spekker absorptiometer (using 604 gelatine filters); if the colour has not changed, continue to pass measured volumes (2–4 ml) of nitric oxide per 5 minutes (with 5–10 minutes period of oxygen flow between each lot of nitric oxide) until a change is observed, and measure optical density at this stage. Convert optical density to mg nitrogen dioxide in the bubbler J by means of the calibration graph (see below). Let this be w mg. Let the total volume of nitric oxide taken be V ml.

Then the efficiency of the batch of lead dioxide can be expressed as

$$\frac{1.9}{5} \times \frac{V}{w} = \frac{0.38 V}{w};$$

this is the reciprocal of the weight (mg) of nitrogen dioxide which will pass through the lead dioxide per 5 mg nitrogen dioxide put into the lead dioxide under the prescribed conditions. (N. B. 1 ml nitric oxide at 25° C and 760 mm is taken as equivalent to 1.9 mg nitrogen dioxide.)

Charge a fresh lot of reagents into the bubbler, pass further lots of 2–4 ml nitric oxide and again measure the colour; carry on with tests of this kind until the colour change corresponds to more than 0.03 mg nitrogen dioxide per 5 mg nitrogen dioxide taken in the last stage of this procedure. In each case, convert optical density into mg nitrogen dioxide.

Calculate (from the total volume of nitric oxide used) the total weight of nitrogen dioxide put into the lead dioxide up to the stage when

0.03 mg nitrogen dioxide emerges from the lead dioxide per 5 mg nitrogen dioxide put in. This figure is the relative capacity of the lead dioxide granules. If desired, the data on total weight nitrogen dioxide put into the lead dioxide can be plotted against weight nitrogen dioxide emerging per 5 mg nitrogen dioxide put in, and the relative capacity (total weight nitrogen dioxide put in until 0.03 mg emerges per 5 mg nitrogen dioxide) can be read from this graph.

Calibration.

Add 25 ml of sulphanilic acid (reagent 2) and 1 ml N. E. D. (reagent 3) into each of six 100-ml beakers, add 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 ml 0.001 N sodium nitrite (reagent 4) respectively and make each to 50 ml with water in a graduated flask; allow to stand for 15–20 minutes, and read the optical density in a 1-cm cell on a Spekker absorptiometer, using 604 gelatin filters (using the solution without added nitrite in the blank cell). Plot optical density against vol. of 0.001 N nitrite calc. as mg nitrogen dioxide (1 ml 0.001 N sodium nitrite $\equiv$ 0.115 mg nitrogen dioxide *assuming 40% recovery in the bubbler during efficiency and relative capacity tests*); let the slope (O. D. per mg NO_2) be S_1 .

(Note: If it is considered desirable to check the efficiency of absorption and conversion of nitrogen dioxide to nitrite in the sintered bubbler, proceed as described above, but omit the combustion tube carrying the lead dioxide granules, and measure 0.1–0.2 ml nitric oxide at a time from the narrow part of *B* (Fig. 1). Read the optical density obtained for each lot of nitric oxide used, and plot optical density vs. nitric oxide calc. as mg nitrogen dioxide (1 ml nitric oxide $\equiv$ 1.9 mg nitrogen dioxide); let the slope be S_2 . Then the absorption and conversion to nitrite is $\frac{40 S_2}{S_1}\%$ of the total nitrogen dioxide taken, and the factor to use in the construction of the above calibration graph is 1 ml 0.001 N $\text{NaNO}_2 \equiv 0.115 \times \frac{S_1}{S_2}$ mg nitrogen dioxide.)

Applications of the Test for Efficiency and Relative Capacity of Lead Dioxide.

Preliminary tests on the efficiency of lead dioxide batch R 1 (made in these laboratories by treating commercial red lead with nitric acid) showed that rather less than 0.01 mg nitrogen dioxide emerges from the lead dioxide per 5 mg nitrogen dioxide put in; this represents the weight of nitrogen dioxide which would get past the lead dioxide packing in a typical C and H test on a nitrogenous compound, and in this case, it is considered very satisfactory. As a matter of interest, a series of tests was carried out at different oxygen flow rates, with the results given in Table II.

Table II. Efficiency of a 2-cm Layer of Lead Dioxide (batch R 1), in a 1-cm diam. Tube, for Removal of Nitrogen Dioxide at Different Oxygen Flow Rates.

Flow rate O ₂ ml/min.	Total vol. NO put into PbO ₂ during several periods of 10 min. each: ml	Wt. NO ₂ equivalent to NO put into PbO ₂ mg	Average amount of NO ₂ which got past the PbO ₂ , calc. for 5 mg NO ₂ put in: mg	Efficiency
First packing:				
11	10	19	0.037	27
7	11	21	0.010	100
5	11	21	0.007	143
Second packing:				
4	11	21	ca. 0.002	ca. 500
8	15	29	0.017	60
14	11	21	0.075	13

When the results in the penultimate column were plotted against oxygen flow rate, a smooth curve was obtained showing that there was a rapid rise in amount of nitrogen dioxide emerging as flow rate increased; the tests on the two packings were done in such a way that any "carry-over" would be detected. The fact that all points fit the curve, when flow rate was increased or reduced, shows that no significant "carry-over" occurred. At 10 ml oxygen/min., the amount of nitrogen dioxide emerging from the granules was becoming rather high (about 0.03 mg) and above 12 ml/min., the lead dioxide was relatively inefficient.

Tests were also carried out on two batches of lead dioxide granules packed in spiral absorption tubes as used in the "rapid" combustion method², i. e. with a much greater weight of granules (ca. 120–150 g) and with oxygen at 40 ml/min. Batch R 1 (from red lead) and batch A 1 (from supplier A) were both extremely efficient in removing lead dioxide under these conditions, the amount of nitrogen dioxide emerging from the granules being only 0.003 mg (or less) per 5 mg nitrogen dioxide put in.

While the efficiency tests were in progress several more batches of lead dioxide granules were prepared, and these were tested for relative capacity. Results are given in detail in Table III to show how the test behaved in practice; it is considered that reproducibility of relative capacity figure is of the order of ± 5 mg nitrogen dioxide at the 25–60 mg level. Fig. 2, in which mg nitrogen dioxide emerging per 5 mg put into lead dioxide is plotted against total amount of nitrogen dioxide, illustrates the behaviour of the less active batches; the relative capacity in each

case corresponds to the point of intersection of the experimental line with the horizontal line at 0.03 mg nitrogen dioxide.

The behaviour of these batches of lead dioxide in actual C and H combustion trains is exemplified in the following account relating to batches R 2 and A 1, which were chosen for extensive examination because they represent extremes in relative capacity, and plentiful supplies of granules were available. Batch R 2 "settled down" in the "rapid" C and H apparatus² very quickly, so that after 4 "conditioning" combustions of unweighed portions of *p*-nitroaniline, the C correction values (mg CO₂) as given by tests on weighed portions of *p*-nitroaniline were -0.07 at first, remaining steady at -0.04 to -0.06 throughout

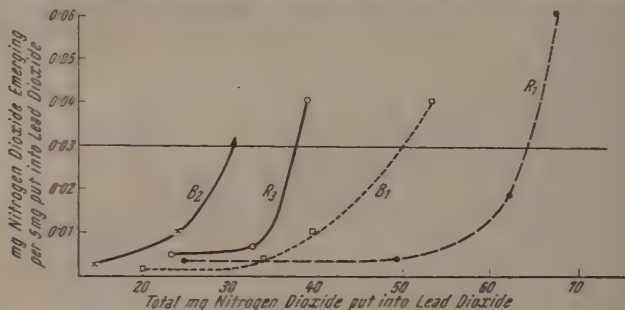


Fig. 2. Behaviour of Four Batches of Lead Dioxide in the Relative Capacity Test.

the life of the lead dioxide packing, which, however, corresponded to only 70 routine tests. Batch A 1, on the other hand, after 4–5 "conditioning" tests, gave the following C correction values on separate occasions in two different combustion trains which had previously been working satisfactorily:

1. Ranging from -0.1 to $+0.6$, with one result at -0.7 , in 8 tests.
2. At first at $+0.08$ to -0.65 , then to -0.3 , and finally to -0.1 in 7 tests.

The C correction values were so erratic that no routine work could be undertaken using this batch; it had been thought that this unsatisfactory behaviour might be due to inefficiency of batch A 1 in holding nitrogen dioxide, but the results of the efficiency tests showed beyond doubt that this was not the case.

Batches R 2 and A 1 differed considerably in physical form; the granules of R 2 were quite small (ca. 1 mm diam.), black and fairly easily broken up between the fingers, whereas granules of A 1 were larger (1.5 mm approx.) and irregular, brown, brittle and hard. A further quantity of powder from supplier A was treated with nitric acid, washed acid-free, and then granulated by hand, i. e. by pressing the moist paste

through a B. S. sieve No. 40 prior to drying completely; the product, batch A 3 (Table III) consisted of fairly small, soft brown granules, which also had a very high relative capacity (≥ 250 mg NO_2) and which also gave erratic C correction values in a "rapid" C and H combustion train. It was clear that capacity and behaviour in a C and H combustion train was not greatly influenced by the size and hardness of the granules; it appeared that a brown colour could be associated with high relative capacity; on grinding and extracting with boiling water, a very slightly *acid* liquor was obtained, from which it was concluded that traces of alkali were not responsible for retention of carbon dioxide.

In the tests for relative capacity for nitrogen dioxide, it had been noticed that these two batches were behaving differently; R 2 appeared to be unchanged even when "saturated" with nitrogen dioxide whereas at the end of the test A 1 had been converted partly into a very hard black mass at the end at which nitrogen dioxide had entered. This black mass corresponded to about one-fifth of the whole lead dioxide section, the remaining four-fifths being apparently unchanged; it appeared that all the nitrogen dioxide had been held by the first one-fifth of the lead dioxide, in which case the actual relative capacity of batch A 1 would be about 5×250 mg (see Table III) or, say, 1200 mg*, i. e. about 20 times the capacity of the best batch from red lead (R 1). The lead dioxide in the tube at the end of the capacity test on batch A 1 was carefully divided into two parts, the black mass where the nitrogen dioxide had entered the lead dioxide, and the rear part which did not seem to have been attacked; these samples, together with samples of batch A 1 granules untreated, and of R 2 before and after treatment with nitrogen dioxide, were examined by X-ray diffraction. The black mass from batch A 1 was the only one to give a pattern corresponding to $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ **; the original R 2 and A 1 granules differed in that the pattern from A 1 had an impurity line which was not due to PbO or Pb_3O_4 , and which has remained unidentified. It seemed possible that A 1 might be highly active to nitrogen dioxide, or R 2 might be inert towards nitrogen dioxide, because formation of lead nitrate was being promoted, or prevented, by a minor constituent; emission spectrographic examination showed only a difference in their iron contents, which were 100 and 1100 p. p. m. respectively (by chemical tests).

* This estimate agrees well with the theoretical maximum capacity calc. on basis of the reaction $2\text{PbO}_2 + 2\text{NO}_2 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. See page 27.

** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ may be present in the NO_2 -treated R 2, but below the limits of detection by X-ray diffraction. Although Ref. 3 suggests there is a compound $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO}$ formed, no evidence is given to show that it is not a mixture of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and PbO .

Table III. Results of Application of Relative Capacity Test to Lead Dioxide.

Source of Lead Dioxide Powder (Note 1)	Batch No.	Method of Granulating (Note 2)	Nitric oxide put into the system		Colour in reagent at end of each series, calc. as NO ₂ (Note 3)		Relative Capacity mg NO ₂	Remarks
			Series No.	Nitric oxide put in, in each series, calc. as mg NO ₂	Total mg	Calc. per 5 mg NO ₂ put into lead dioxide in each series		
Red lead	R 1	M	1	24.3	0.015	0.003	65	—
			2	23.4	0.019	0.004		
			3	14.8	0.055	0.018		
			4	5.0	0.06	0.060		
	R 2	M O	1	23.3	0.021	0.004	35	The "break-through" was quite sudden and relative capacity was distinctly less than that of R 1
			2	9.6	0.011	0.006		
A	A 1	M O	3	6.2	0.048	0.04	> 250	The tests were stopped owing to their being so prolonged. Comments on the contents of the lead dioxide tube are given later (A repeat test gave relative capacity 45 mg)
			1	260	Nil	Nil		
			1	230	Nil	Nil		
	A 3	H O	1	210	Nil	Nil	50	
			1	20.2	—	—		
			2	13.8	0.019	0.003		
B	B 1	M	3	5.8	0.012	0.01	25—30	—
			4	13.4	0.11	0.04		
			1	14.5	< 0.01	< 0.003		
			2	9.6	0.02	0.01		
	B 2	M O	3	8.6	Strong	> 0.03		

Note 1: (a) From red lead by treating with nitric acid, then washed acid-free. (b) From supplier A, then treated with nitric acid, and washed acid-free. (c) From supplier B, not treated with nitric acid.

Note 2: M = Mechanically compressed in a Manesty F type machine, then broken into granules and graded between B. S. sieves 10 and 36. H = Hand-granulated in the laboratory. O = Indicates granules were kept at 180°C in a stream of oxygen for 17—23 hours prior to test.

Note 3: Assuming 40% recovery.

Simultaneously with the X-ray diffraction work, the same samples were examined under the electron microscope; the granules had to be broken up by moistening about 50 mg with 3 drops of Dispersol *L* and rubbing on a glass plate with a spatula; the paste was then diluted to 100 ml with 0.04% gelatine in 30% aqueous ethanol and sprayed on to the specimen grid. The action of nitrogen dioxide on R 2 did not appear

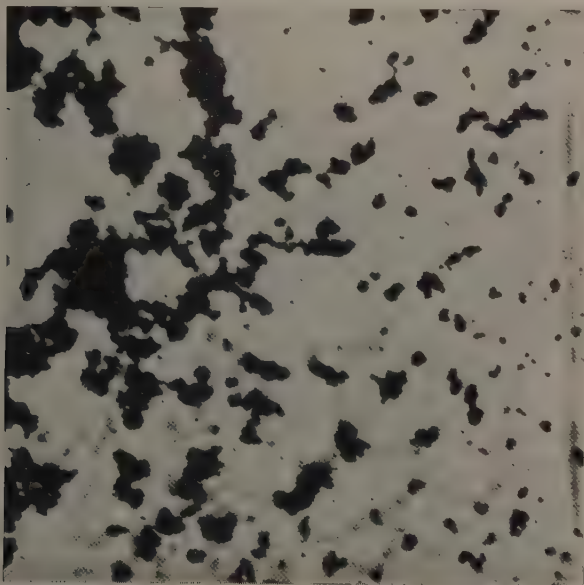


Fig. 3. Electron Micrographs Magnification: electron microscope $\times 5000$, light $\times 2$, total $\times 10000$.
Batch A. 1. Relative Capacity about 1200 mg.

to have affected the particle size very greatly, but an action similar to sintering had taken place in the formation of the black mass from A 1; the rear part from A 1 was identical in appearance with the untreated material. The original (untreated) samples of R 2 and A 1 differed very greatly, A 1 having very much smaller primary particle size than R 2 (Fig. 3, 4 and 5); this observation focussed attention on the possibility that primary particle size of the original lead dioxide powder is the most important factor in lead dioxide quality.

Of the two possible causes of differences in relative capacity (i. e. activity promoted or prevented by a minor constituent, and primary particle size), the latter was the more easily investigated, since it should prove possible to increase the relative capacity by reducing the particle

size by milling. In order to have a measure of the effect of milling, a fresh batch of lead dioxide was prepared from 3000 g of red lead, and the lead dioxide paste was washed acid-free, and divided into two halves. One half was milled by mixing into a thin slurry with water, and rotating in a bottle with $1/4''$ steel balls for 5 days. Each half was then granulated mechanically and heated to 180°C in oxygen for 17 hours. Soon after starting the milling stage, it was noticed that the black slurry became distinctly browner (cf. A 1, brown granules with high capacity); the properties of these products are given in Table IV.

Table IV. Comparison of Properties of Unmilled and Milled Lead Dioxide, Batches R 3a and R 3b.

Preparation	Colour of Paste before Granulating	Electron Microscope Results on Paste	Results of a Semi-Quantitative Sedimentation Test	Properties of Granules			
				Colour	Hardness	Relative Capacity mg NO_2	Behaviour in a "Rapid" C and H Combustion Train
R 3a Unmilled (Control)	Black	Similar to R 2	Run as a control	Black	Very soft. Small granules which easily fall into powder	45	Settled down fairly quickly to C correction figure of — 0.06
R 3b Milled	Distinctly browner	Not significantly different	Has a distinctly greater proportion of finely divided matter	Rather lighter and browner	Not quite so soft. Small granules	190	Erratic correction values (—0.1 to + 0.55 in 15 tests). Material not suitable for this apparatus

The very distinct rise in relative capacity as a result of milling showed that capacity is related to primary particle size of the original lead dioxide powder, and not to the chemical purity of the starting material. The fact that milling produces a lead dioxide which is browner, has a higher relative capacity for nitrogen dioxide and which gives erratic behaviour in a "rapid" C and H combustion train, shows that all these properties are dependent on primary particle size.

During this period, it had proved difficult to produce considerable supplies of satisfactory granules, of long life, for the "rapid" combustion

trains; for this, and for other reasons, the "rapid" combustion apparatus was replaced in these laboratories by automatic combustion units which required only the usual (*Pregl*) amount of lead dioxide, and attention was therefore directed towards production of granules which would have steady, low C correction values and a long life in this apparatus. Batch R 3b (milled—Table IV) settled down fairly well after the usual

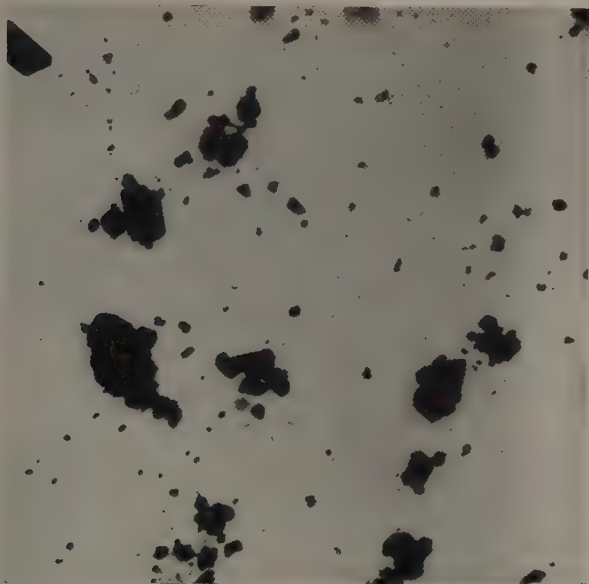


Fig. 4. Electron Micrographs Magnification: electron microscope $\times 5000$, light $\times 2$, total $\times 10000$. Batch R. 2. Relative Capacity 35 mg.

conditioning period, giving C correction values of -0.1 which gradually decreased to -0.03 during its life of 116 routine tests; this material was considered fairly satisfactory, but the method of preparation was lengthy (from red lead followed by 5 days milling) and other sources of powder were therefore sought.

Lead dioxide powder of microanalytical reagent quality was now available from supplier B (see Table III); the unmilled powder gave granules of low capacity (25–50 mg nitrogen dioxide, B 1 and B 2, Table III), but powder which had been milled for 10 days gave granules (B 3) with a capacity of 320 mg nitrogen dioxide. The milled B 3 "settled down" fairly quickly in the *Pregl*-type C and H train, giving C correction values of -0.08 which gradually fell to -0.03 . The amount of lead

dioxide in the combustion tube was increased so that the layer was 3 cm long instead of 2 cm, and the life of a tube was then found to be about 300 tests on nitrogenous compounds. This stock of granules was used on 3 apparatus for several months, and the behaviour was found to be reproducible.

Attention was also given to a method for the preparation of lead dioxide powder with smaller initial primary particle size; the route from

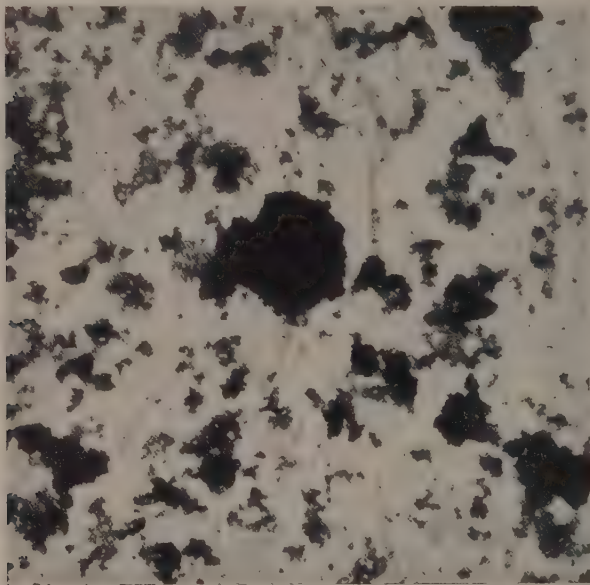


Fig. 5. Electron Micrographs Magnification: electron microscope $\times 5000$, light $\times 2$, total $\times 10000$. Batch H.2. Relative Capacity 700 mg.

red lead was unattractive (the process was a heterogeneous one, two-thirds of the lead was wasted, and the product, unless milled, was relatively poor), but in the production of lead dioxide by treating lead acetate with sodium hypochlorite⁷ it might be possible to vary the conditions (e. g. temperatures and rates of mixing) so as to give the required particle size. After some preliminary "pilot" trials, the following procedure was adopted:

Preparation of Lead Dioxide from Lead Acetate and Sodium Hypochlorite.

Dissolve about 1 kilogram of lead acetate crystals in 1500 ml distilled water at 60°C contained in a 3-litre beaker, pour 50–100 ml of the

solution slowly, with stirring, into 500 ml of bleach liquor (approx. 40% sodium hypochlorite solution) at 60° C (avoid adding too quickly as the reaction may otherwise become too vigorous); maintain at 60° C, and continue to add lead acetate solution in 50-ml portions at a time; after each addition, test an aliquot with lead acetate solution until no further brown precipitate is obtained (indicating exhaustion of the bleach liquor). Set this beaker aside, and treat further portions (of 500 ml) of bleach liquor in the same way until all the lead acetate solution has been used. Decant the liquor from each beaker and transfer the slurries of lead dioxide into one of the beakers, wash by decantation with water, and finally filter through a *Büchner* funnel using filter cloth on the base of the funnel. Transfer the lead dioxide to a 3-litre beaker and treat with sufficient concentrated nitric acid (sp. gr. 1.42) to cover (carry out in a fume cupboard), allow to stand overnight, decant off the nitric acid, add a further quantity of concentrated nitric acid and heat for several hours on the steam-bath; cool, and wash by decantation with distilled water till almost free from acid. Transfer the lead dioxide to a *Büchner* funnel and complete the washing with water until completely free from acid (test solution with Congo red paper). (N. B. During the filtrations, the cake must not be allowed to become too dry, otherwise difficulties will be experienced in washing the lead dioxide free from acid owing to "cracking".)

When acid-free, transfer the *almost* dry filter cake to a large sheet of clear glass (e. g. 3 ft. $\times$ 1 ft.), spread the lead dioxide over the plate, approximately 3 mm thick, and dry in a steam cupboard until the material is friable; transfer the dried material to a 10-inch evaporating basin and dry completely at 130° C overnight. Now brush the dried lead dioxide through a B. S. sieve No. 10, then through a B. S. sieve No. 36; charge the product into a glass tube 12" $\times$ 1 1/2" diam. and heat at 175–180° C for 48 hours with a stream of oxygen flowing through at about 5 ml/min.; store under oxygen in a glass-stoppered bottle.

Three batches of this type of lead dioxide were made (H. 1–3), each with a relative capacity of 700 mg nitrogen dioxide; the electron microscope showed a small primary particle size (Fig. 5); the C correction figures were usually — 0.07, keeping steady within ± 0.03 throughout the life of each charge of granules. The following procedure was found to be very satisfactory: when a new charge of lead dioxide (3 cm layer) had been introduced into the C and H combustion apparatus, a stream of oxygen was allowed to flow through at 5 ml/min. for 48 hours (e. g. over the week-end) and then one unweighed portion of the standard substance (e. g. *p*-nitroaniline) was "combusted" in the usual way, to "condition" the apparatus; then two determinations of C and H were carried out on the standard substance to establish the C correction figure

(and to check the H figure) to be used during the following week. On each subsequent Monday, one unweighed portion of standard substance was "combusted" in the usual way and then one determination of C and H was carried out on the standard substance to check that the C correction figure was not significantly altered. The granules were replaced after 7 weeks of use even if no trouble had been experienced in the 7th week (this ensures that no loss of time will arise should the granules become "saturated" with nitrogen dioxide in the 8th week).

Miscellaneous.

1. Pretreatment of granules with a stream of oxygen at 5 ml/min. for 48 hours has been mentioned above. Several authors^{8,9,10} have stated that technical lead dioxide can slowly give off carbon dioxide when first charged into a micro-combustion apparatus and raised to 180° C; this would lead to large but gradually decreasing negative correction values for the C correction figure during control tests, and would contribute to lengthy "settling down" periods. It is not known whether this carbon dioxide arises from storage of the lead dioxide in air, but the difficulties could in any case be avoided by giving the whole batch of lead dioxide a preliminary heating stage in a stream of oxygen to remove carbon dioxide and then storing the product under oxygen. This would, in any case, remove any traces of residual nitric acid. The later batches of lead dioxide described above were treated in this way; though there is no direct evidence that this procedure makes any significant difference to their behaviour, those batches which have been stored under oxygen have all "settled down" quickly. It was noted that oxygen pretreatment decreases the relative capacity by about 30%; there is also some indication that relative capacity may decrease appreciably on storage even under oxygen.

2. Two batches of granules were prepared in other laboratories from two batches of lead dioxide powder from supplier A; these had relative capacities of only 30–50 mg nitrogen dioxide (cf. A 1–3, Table III), and consisted of brown, small soft granules which, however, appeared under the electron microscope to be aggregates, in one case made up to plate-like particles. It is concluded that lead dioxide powder is of variable quality even from the same supplier.

3. *Manganese Dioxide.* Claims^{11,12} have been made for the use of manganese dioxide granules for absorbing nitrogen dioxide in C and H combustion apparatus, the particular advantage being that it can be used at laboratory temperature. Trials in a "rapid" combustion apparatus with the manganese dioxide absorber¹¹ showed that it settled down reasonably quickly, but its life was too short (1½–2 weeks) when used

for tests on about 30 nitrogenous compounds per week; its relative capacity under the conditions used for the lead dioxide tests was about 75 mg, i. e. about one-tenth of the capacity of the granules made from lead acetate and sodium hypochlorite.

Discussion.

Although primary particle size of the original lead dioxide powder has been shown to be the critical factor relating to capacity of the granules for nitrogen dioxide, no experimental evidence is available to explain why a highly active batch, such as A 1, should give very erratic C correction figures when first used in a C and H combustion train. It is known that nitrogen dioxide does not get past the granules except at absolutely insignificant concentrations in the early stages of the life of a charge of lead dioxide; in more than half of the control tests done in two "rapid" C and H trains with A 1 and with A 3, the corrections for C have been positive (i. e. insufficient CO_2 has reached the CO_2 -absorption tube) and it is evident that high capacity lead dioxide is active towards carbon dioxide as well as nitrogen dioxide.

It is known that lead dioxide and nitrogen dioxide form nitrate or a basic nitrate³ but it is most unlikely that lead dioxide and carbon dioxide react (even slowly) in an analogous manner, since carbon dioxide is not retained by lead dioxide in the combustion of a non-nitrogenous compound once the "conditioning" period is over. The carbon dioxide can therefore be held only by reaction with alkali retained by lead dioxide despite nitric acid treatment, or by adsorption on active spots on the surface of the granules; the former hypothesis seems rather unlikely, since the highly active material gave a slightly acid extract; the facts that high capacity for nitrogen dioxide correlates with largest surface area and greatest trouble in the "conditioning" stage, and that milling increases the capacity for nitrogen dioxide, support the hypothesis that carbon dioxide is held by adsorptive spots on the lead dioxide surface. Whichever hypothesis is correct, it is evident that retained carbon dioxide can be displaced by nitrogen dioxide in a subsequent test. *Friedrich*¹³ has shown that less than half the available nitrogen is present as nitrogen dioxide in a micro-combustion tube, and claims that the amount of nitrogen dioxide formed during combustion depends on the structure of the material under test, and on the exact details of the combustion procedure; if this is so, it is conceivable that, in successive tests even on the standard substance, variable concentrations of nitrogen dioxide are put through the lead dioxide mortar and hence variable amounts of carbon dioxide are displaced from or retained by the lead dioxide.

It is recommended that micro-analysts should use the lead acetate/sodium hypochlorite process as described above for preparation of lead dioxide granules; those who wish to use commercial lead dioxide may find it advantageous to set up the apparatus and to measure the relative capacity of each batch rather than risk charging a combustion tube with material of unknown quality only to find subsequently that erratic behaviour is experienced during tests on the standard substance, or that the life of the charge is relatively short; if the testing procedure is adopted, it is recommended that

1. material with relative capacity greater than 1000 mg nitrogen dioxide be discarded;
2. material with relative capacity less than 200 mg nitrogen dioxide be ball-milled until relative capacity is within 200–1000 mg nitrogen dioxide range.

These figures should be taken only as a guide; they apply only to combustion apparatus of the *Pregl* packed-tube type.

Conclusions.

1. Lead dioxide granules are very efficient at removing oxides of nitrogen from the gases produced in the combustion of organic compounds.
2. Batches of lead dioxide granules differ very considerably in their capacity for nitrogen dioxide. The capacity is governed largely by the primary particle size of the original lead dioxide powder; granules of suitable capacity can be made from lead dioxide powder of low capacity by ball-milling (if necessary) or by preparing the lead dioxide from lead acetate and sodium hypochlorite.
3. The behaviour of lead dioxide granules during the period when a combustion train is first set up and tried with a standard substance is related to its capacity for nitrogen dioxide. Granules of very high capacity give erratic results for carbon content of the standard substance; granules of medium capacity have satisfactory behaviour in a packed combustion tube, and have a long life.

Acknowledgement.

Acknowledgement is made to the considerable help given by Mr. R. Rothwell in assessing batches of lead dioxide granules in micro-combustion trains, to Mr. N. Mellor for the development of the efficiency and capacity tests, and to Mr. A. Heywood for work on the preparation of batches of lead dioxide powder and granules. Dr. C. J. Brown carried out the examination by X-ray diffraction, and Mr. A. C. Cooper prepared the electron micrographs.

Summary.

Lead dioxide used for the absorption of oxides of nitrogen in a carbon and hydrogen combustion train can be very variable in quality: a practical service test for measuring the efficiency and relative capacity of batches of lead dioxide for nitrogen dioxide (under conditions similar to those present in a combustion on a *Pregl*-type apparatus) has shown that some batches have a short life because of a correspondingly low relative capacity, whereas other batches may have a high relative capacity and give erratic values for carbon in tests on a standard substance. Investigation has shown that the relative capacity is dependent on primary particle size of the lead dioxide powder, and that material of suitable quality (with medium capacity) can be made by recommended methods.

Zusammenfassung.

Das zur Absorption von Stickstoffoxyden bei der C-H-Bestimmung verwendete Bleidioxyd ist oft von sehr verschiedener Qualität. Ein geeignetes Verfahren zur Prüfung der Wirksamkeit und der relativen Aufnahmefähigkeit von Bleidioxydproben gegenüber Stickstoffdioxyd (unter Bedingungen, wie sie in der *Pregl*'schen Verbrennungsapparatur vorherrschen) zeigte, daß manche dieser Proben infolge geringer Aufnahmefähigkeit eine kurze Lebensdauer besitzen, während andere wiederum trotz großer relativer Aufnahmefähigkeit falsche Kohlenstoffwerte bei der Analyse einer Standardsubstanz geben. Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß die relative Aufnahmefähigkeit von der Größe der Primärteilchen des Bleidioxydpulvers abhängig ist und daß Bleidioxyd geeigneter Qualität (mit mittlerer Aufnahmefähigkeit) mit Hilfe der vorgeschlagenen Methoden hergestellt werden kann.

Résumé.

Le bioxyde de plomb utilisé pour l'absorption des oxydes de l'azote dans une grille à combustion pour carbone et hydrogène peut être de qualité très variable. Un essai en service pratique pour évaluer l'efficacité et la teneur relative de lots de bioxyde de plomb (dans des conditions similaires à celles qui se présentent dans une combustion en appareil du type *Pregl*) a montré que quelques lots ont une durée brève à cause d'une teneur relative basse, tandis que d'autres lots peuvent présenter une teneur relativement élevée et donner des valeurs inconstantes pour le carbone dans les essais faits sur une substance étalon. Les recherches ont montré que la teneur relative dépend d'abord de la grosseur des particules de la poudre de bioxyde et que cette matière de qualité convenable (avec une teneur moyenne) peut être fabriquée par des méthodes recommandées.

References.

¹ *H. Roth*, Quantitative Organic Microanalysis of Fritz Pregl, 3rd English Edition. London: Churchill. 1937.

² *A. F. Colson*, Analyst **73**, 541 (1948).

³ *W. R. Kirner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 342 (1938).

- ⁴ *F. A. Patty and G. M. Petty*, J. Ind. Hygiene Toxicology **25**, 361 (1943).
- ⁵ *H. Barnes and A. R. Folkard*, Analyst **76**, 599 (1951).
- ⁶ *J. Blom and C. Treschow*, Z. Pflanz. Düngung Bodenk. **13a**, 159 (1929); cited from *H. Barnes*, Analyst **75**, 388 (1950).
- ⁷ *J. W. Mellor*, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VII, p. 681. London: Longman, Green. 1927. Also *J. Bruce and H. Harper*, Practical Chemistry, p. 49. London: Macmillan. 1930.
- ⁸ *H. Weil*, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 149 (1910).
- ⁹ *M. Dennstedt and F. Hassler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1197 (1910).
- ¹⁰ *J. Lindner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2561 (1926).
- ¹¹ *R. Belcher and G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 118 (1950).
- ¹² *R. Belcher and G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 401 (1950).
- ¹³ *A. Friedrich*, Mikrochem. **23**, 129 (1937—1938).

Department of Chemistry, The University, Birmingham 15, England.

The Determination of Potassium on the Micro-Scale by the Phosphomolybdate Method.

By

R. Belcher and J. W. Robinson.

(Received September 4, 1953.)

We have described recently a method for the determination of potassium based on precipitation as potassium 12-phosphomolybdate. The washed precipitate is either titrated with standard alkali or converted to lead molybdate and weighed as such. The results are not as accurate as those given by the more time-consuming classical methods, but the reagent is as selective as sodium cobaltinitrite without having the disadvantage of yielding a precipitate of uncertain composition. Amounts of potassium in the range 2–20 mg were determined fairly satisfactorily, but below 2 mg very low results were obtained. The determination of potassium is of some importance in the biochemical field, hence an attempt was made to modify the method so that potassium in the range 0.1–2.0 mg could be determined.

After having added the reagent it was intended to evaporate to dryness to promote precipitation and render the precipitate more easily filterable. It was found, however, when evaporation was continued only until the solution became cloudy (owing to incipient crystallisation of the reagent), that on cooling the whole contents of the container crystallised out in a solid mass. After dissolving the soluble salts in dilute nitric acid, the precipitate was filtered off and determined in the usual way. The results obtained by this modified procedure (Table I) were much better than those obtained in the earlier procedure and were fairly satisfactory for amounts of this order.

Table I. Determination of Potassium in the Range 0.1 to 2.0 mg.

K present (mg)	K found (mg)		
0.10	0.09	0.10	0.09
0.20	0.21	0.19	0.20
0.50	0.48	0.49	0.48
1.00	1.00	1.02	1.03
2.00	2.00	1.96	1.95

This evaporation procedure has also been applied to amounts of potassium in the range 2–20 mg and gives satisfactory results. The method takes less time than that described previously.

Possibly the most important application of the method would be in the determination of potassium in biological fluids. Potassium was determined in samples of

Table II. The Determination of Potassium in Blood Serum.

Sample No.	Potassium Present (mg%)		
	Queen Elizabeth Hospital	Selly Oak Hospital	Phosphomolybdate precipitation
1	—	19.9	19.2
2	—	15.5	16.1
3	—	15.2	14.5
4	—	12.3	12.2
5	16.8	—	16.3
6	17.8	—	17.6

blood serum obtained from the Selly Oak Hospital, and the Queen Elizabeth Hospital, Birmingham. In the former case, potassium had been determined by precipitating as the cobaltinitrite, centrifuging and, after washing, titrating the cobaltinitrite precipitate with potassium permanganate. In the latter case

the method was similar except that a colorimetric finish had been used².

The results which are included in Table II are satisfactory for this type of analysis.

Experimental.

Reagents.

12-phosphomolybdic acid. A saturated solution in water. Care should be taken to ensure that the reagent is pure 12-phosphomolybdic acid¹.

Nitric acid wash solution. A 2-percent solution (V/V) in water.

Potassium chloride wash solution. A saturated solution in water. Alternatively potassium nitrate may be used.

Procedure.

The solution is transferred to a 100-ml beaker and should occupy a volume of 1–20 ml. 5 ml of 12-phosphomolybdic acid reagent are added together with 2–3 drops of concentrated nitric acid. The mixture is carefully evaporated on the hot-plate (alternatively, evaporation may be effected from above by means of an infra-red lamp) until a cloudiness appears in the solution. The mixture is allowed to cool for 15 minutes after which time it should have set in a solid mass. If it does not, further evaporation is necessary.

20 ml of 2 per cent nitric acid are added to the beaker and the contents are stirred to promote solution of the excess reagent. The precipitate

of potassium 12-phosphomolybdate remains. This is filtered off on a paper-pulp pad as described previously¹ or on a sintered-porcelain crucible, porosity 4. The excess reagent is washed out with 2 per cent nitric acid and then the potassium chloride solution is used to wash out the nitric acid. The precipitate and pad or crucible are transferred to a "CO₂" flask and is determined alkalimetrically following the precautions described in our earlier paper.

0.02 N alkali is used and at this dilution the time taken for the precipitate to dissolve is increased.

$$1 \text{ ml } 0.02 \text{ N NaOH} \equiv 0.102 \text{ mg K.}$$

The Determination of Potassium in Blood.

A known volume of the blood sample was deproteinised by adding 10 per cent (V/V) trichloroacetic acid dropwise. The mixture was then centrifuged and an aliquot of the supernatant liquid was removed and treated as described above.

Acknowledgements.

The authors wish to express their gratitude to Mr. *F. Morton* of Selly Oak Hospital and Mr. *Garfield Thomas* of Queen Elizabeth Hospital for supplying the analysed samples of blood serum.

Thanks are also due to the Government Awards Branch, F. E. T. S., for a grant to one of the authors (J. W. R.) which enabled this work to be carried out.

Summary.

Potassium can be determined in the range 0.1–2.0 mg by precipitation as the 12-phosphomolybdate. The precipitation of these small amounts is promoted by evaporating the excess reagent until crystallisation begins. After filtration the precipitate is determined alkalimetrically. This modification can also be applied to larger amounts of potassium and shortens the method described previously.

The method appears to be suitable for the determination of potassium in blood serum.

Zusammenfassung.

Kalium kann in Mengen von 0,1 bis 2,0 mg durch Fällung als 12-Phosphomolybdat bestimmt werden. Die Abscheidung so geringer Mengen wird durch Abdampfen des überschüssigen Reagens bis zur beginnenden Kristallisation begünstigt. Nach Filtration des Niederschlages wird dieser alkalimetrisch bestimmt. Diese Art der Durchführung kann auch bei größeren Kaliummengen angewendet werden und verkürzt das kürzlich beschriebene Verfahren der Verfasser. Die Methode erwies sich als geeignet für die Kaliumbestimmung in Blutserum.

Résumé.

On peut doser le potassium dans le domaine 0,1—2,0 mg par précipitation du duodéciposphomolybdate. La précipitation de si petites quantités est déclanchée par évaporation de l'excès de réactif jusqu'à ce que la cristallisation commence. Après filtration, on dose le précipité par acidimétrie. Cette modification peut aussi s'appliquer à de plus grandes quantités de potassium et elle abrège la méthode précédemment décrite. La méthode paraît s'appliquer au dosage du potassium dans le sérum sanguin.

Literature.

- ¹ R. Belcher and J. W. Robinson, *Analyt. Chim. Acta* 8, 239 (1953).
- ² A. Eden, *Analyst* 68, 167 (1943).

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster, Westfalen.

Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit acetyliertem Cellulosepapier.

Von

Fritz Micheel und Helmut Schweppe.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. September 1953.)

Die gebräuchlichen papierchromatographischen Methoden verwenden Zellulose in Form von Filtrierpapier oder Zellulosepulver so, daß die stationäre Phase der Verteilung das in der gequollenen Faser enthaltene Wasser oder hydrophile Lösungsmittel ist und die mit Wasser gesättigte hydrophobe Phase wandert. Hydrophobe Stoffe lassen sich infolgedessen auf diese Weise nicht oder nur sehr unvollkommen trennen, weil sie mit dem hydrophoben Lösungsmittel (bzw. -Gemisch) zu schnell wandern. In einer kurzen Mitteilung¹ berichteten wir über die erfolgreiche Trennung von hydrophoben Substanzen (am Beispiele von Zuckeracetaten) mit Hilfe von Filtrierpapier, das durch Acetylierung unter Erhaltung der Faserstruktur ausgesprochen hydrophoben Charakter hat. Dabei wirkt das nichtwässrige Lösungsmittel in der Faser als stationäre Phase und das hydrophile Gemisch wandert. Das Verfahren hat sich inzwischen weiterhin für die Trennung verschiedener hydrophober Stoffgemische gut bewährt, und wir geben im folgenden eine ausführliche Darstellung der Arbeitsmethodik*. Angewandt haben wir unsere Methodik auf die Trennung von Gemischen von Zuckeracetaten, von Phenolen, von aromatischen Aminen und von hydrophoben Cellitonfarbstoffen. Wir beschreiben zunächst eine Apparatur, die es gestattet, Bogen von Filtrierpapier unter Erhaltung der Faserstruktur bequem in Acetatpapier mit

* Wir wurden von Herrn Kollegen *P. Stanley*, Melbourne, liebenswürdigerweise darauf aufmerksam gemacht, daß *Koštiř* und *Slavik*² bereits Acetatpapier mit ähnlichem Ziele verwendet haben. Diese Mitteilung ist uns im Original nicht zugänglich, und aus der Überschrift im Zentralblattreferate ist die Anwendung eines papierchromatographischen Verfahrens nicht zu ersehen.

dem gewünschten Acetylgehalt überzuführen. Wir glauben, daß unser Verfahren anderen Methoden, die Zellulosefaser hydrophob zu machen, vorzuziehen ist, weil es sich beim Acetatpapier um eine stabile chemische Verbindung handelt, während die sonst bekannten Verfahren von der Imprägnierung der Zellulosefaser mit hydrophoben Stoffen Gebrauch machen, und zwar mit Vaseline zur Trennung von DDT-Derivaten³ und Tocopherolderivaten⁴, mit Kerosin zur Trennung natürlicher Harze⁵, mit Kautschuklatex zur Trennung von Fettsäureestern⁶, mit Silikonlösung⁷ zur Trennung von Sexualhormonen, mit Quilon [Stearato-chrom-(III)-chlorid] zur Trennung von Sterinen^{8,9} und mit Chlorkautschuk zur Trennung von Dinitrophenyl-Aminosäuren¹⁰.

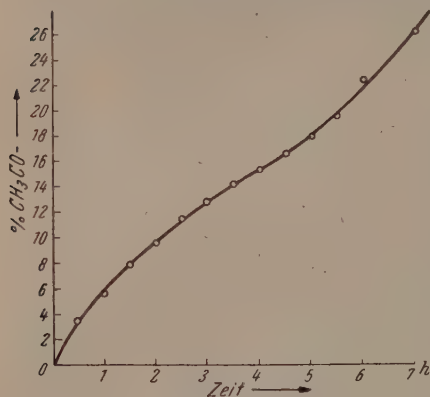


Abb. 1.

Für die Darstellung des Acetatpapiers wurden die Bogen (Whatman Nr. 1) mit Benzol-Essigsäureanhydrid und Schwefelsäurekatalysator¹¹ unter im experimentellen Teile näher beschriebenen Bedingungen bei 70° im Thermostaten acetyliert. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Acetylgehaltes des Papiers unter den gewählten Standardbedingungen von der Reaktionszeit.

Für unsere Zwecke erwies sich ein Papier mit einem Acetylgehalt von 20 bis 26% als am geeignetsten. Es wird von Wasser nicht mehr benetzt und quillt darin nicht merklich. Von den angewandten Lösungsmittelgemischen wird es in seiner makroskopischen Faserstruktur nicht verändert, was bei einem Acetylgehalt von etwa 35% deutlich der Fall ist. Vorteilhaft für die Chromatographie ist, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der nichtstationären Phase etwa doppelt so groß ist wie bei Zellulosepapier und einer wandernden hydrophoben Phase.

Wir beschreiben nun die Trennung von

- a) Zuckeracetaten,
- b) Phenolen und einigen ihrer Substitutionsprodukte,
- c) aromatischen Aminen,
- d) Celliton-echt-Farbstoffen*, die zur Färbung von Acetat-rayon dienen.

* Die Farbstoffe wurden uns liebenswürdigerweise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein, zur Verfügung gestellt.

a) Trennung von Zuckeracetaten.

Es wurden die Oktacetate von Disacchariden, die Tetracetate von Pentosen, die Pentacetate und Tetracetate von Hexosen und die Pentacetate des D-Glukosamins getrennt. Von den zahlreichen erprobten Lösungsmittelkombinationen haben sich am besten Essigsäureäthylester-Tetrahydrofuran-Wasser oder Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen bewährt, ohne daß damit gesagt sein soll, daß nicht noch andere Gemische zu ähnlich guten Ergebnissen führen. Allgemein hat sich gezeigt, daß die Oktacetate der Disaccharide am langsamsten wandern. Schneller wandern die Pentacetate der Aldo-hexo-pyranosen und die Tetracetate der Aldo-pento-pyranosen. Die R_f -Werte der verschiedenen vollacetylierten Aldopentosen und Aldohexosen und die ihrer α - und β -Formen sind unter sich so wenig verschieden, daß eine Trennung der einzelnen voneinander schlecht oder gar nicht möglich ist, wenn mehrere von ihnen im Gemisch vorliegen. Schneller laufen die 2,3,4,6-Tetracetate von Aldohexosen.

Bemerkenswert hohe R_f -Werte zeigen das β -Pentacetat und das β -1,3,4,5-Tetracetat der D-Fructo-pyranose. Beide sind größer als die der entsprechenden Derivate der Aldopentosen und Aldohexosen. Eine Trennung dieser Fruktoseacetate von den übrigen genannten Monosaccharid-acetaten stößt also auf keinerlei Schwierigkeiten. Am schnellsten wandern die Pentacetate des D-Glukosamins, und hier besteht ein erheblicher Unterschied in den R_f -Werten zwischen α - und β -Form.

Die Farbentwicklung nahmen wir, wie in der vorläufigen Mitteilung¹ beschrieben, zunächst so vor, daß wir das Chromatogramm einer mit Methanol und Diäthylamin gesättigten Atmosphäre bei 50° aussetzten. Dabei wurden sowohl die Acetylzellulose wie die Zuckeracetate verseift, und die Entwicklung der einzelnen Flecken konnte, wie bei den Chromatogrammen der freien Zucker auf Zellulosepapier, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder Anilinphthalat vorgenommen werden. Die Anilinphthalat-Reaktion ist aber recht schwach. Wir haben deshalb andere, günstigere Entwicklungsverfahren ausgearbeitet:

1. Man trocknet das Chromatogramm bei 110° und entwickelt mit Eisen-III-chlorid und Hydroxylamin, die nach *M. Abd el Akher* und *F. Smith*¹² zum Nachweis von Estergruppen dienen können, unter Verwendung von Butanol statt Wasser als Lösungsmittel für das zu versprühende Reagens. Man weist also die Estergruppen nach. Die Verseifung der Zuckeracetate zur Hydroxamsäure geht sehr viel schneller als die des Zelluloseacetates. Ein Nachteil ist, daß die Färbungen beim Aufbewahren verblassen.

2. Man besprüht das getrocknete Chromatogramm mit Anilinphthalat in phosphorsäurehaltigem, mit Wasser gesättigtem Butanol und erhitzt 5 Minuten auf 115°. Dabei werden wahrscheinlich die Zuckeracetate hinreichend verseift. Es treten dann folgende Farben auf:

Aldohexosen und -pentosen	beige bis braun,
Ketohexosen	gelbbraun,
Glukosamin	rosenholzfarben.

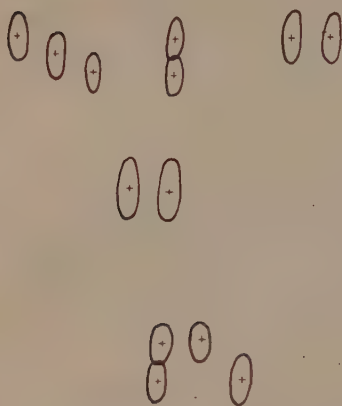
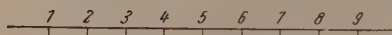


Abb. 2. 1. β -D-Xylose-tetracetat; 2. α -L-Arabinose-tetracetat; 3. β -D-Fruktose-pentacetat; 4. β -D-Glukose-2,3,4,6-tetracetat; 5. Mischung von 1, 3, 4, 6, 7; 6. α -D-Glukosamin-pentacetat; 7. β -D-Glukosamin-pentacetat; 8. β -D-Glukose-pentacetat; 9. β -L-Rhamnose-tetracetat. Essigsäureäthylester-Tetrahydrofuran-Wasser (0,6:3,5:4,7). Acetyliertes Papier: Whatman Nr. 1, 22,4% Acetyl. Farbreaktion: Anilinhydrogenphthalat und Phosphorsäure.

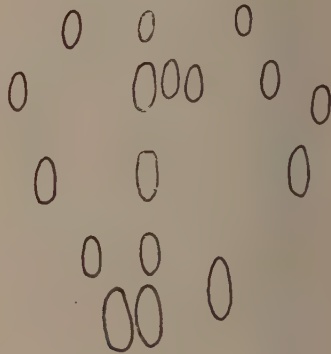
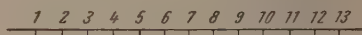


Abb. 3. 1. β -D-Xylose-tetracetat; 2. β -D-Glukose-2,3,4,6-tetracetat; 3. β -Laktose-octacetat; 4. β -D-Fruktose-1,3,4,5-tetracetat; 5. β -D-Glukosamin-pentacetat; 6. Mischung von 1 bis 5; 7. α -D-Glukosepentacetat; 8. β -D-Glukose-pentacetat; 9. α -D-Glukosamin-pentacetat; 10. β -Maltose-octacetat; 11. β -D-Galaktose-pentacetat; 12. β -D-Galaktose-2,3,4,6-tetracetat; 13. β -D-Fruktose-pentacetat. Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Acetyliertes Papier: Whatman Nr. 1; 22,4% Acetyl. Farbreaktion: Hydroxylamin und Eisen-III-chlorid.

(Disaccharide reagieren nur schwach und werden besser mit dem Eisen-III-Hydroxylaminreagens entwickelt.) Bewährt hat sich die Methode besonders bei Verwendung von UV-Licht, in dem eine starke gelbe Fluoreszenz zu verzeichnen ist.

Die Abb. 2 und 3 zeigen die Trennung verschiedener Gemische von Zuckeracetaten und die Tabelle 1 gibt die zugehörigen R_f -Werte.

Tabelle 1.

	<i>R_F</i> -Werte	
	Essigsäureäthylester- Tetrahydrofuran-Wasser (0,6:3,5:4,7)	Essigsäurebutylester- Pyridin-Wasser (1:5:10)
β -Laktose-octacetat	0,0	0,20
β -Maltose-octacetat	0,0	0,19
β -D-Xylose-tetracetat	0,19	0,32
α -L-Arabinose-tetracetat	0,22	—
β -D-Glukose-pentacetat	0,19	0,31
α -D-Glukose-pentacetat	—	0,30
β -D-Galaktose-pentacetat	0,20	0,31
β -L-Rhamnose-tetracetat	0,19	—
β -D-Fruktose-pentacetat	0,25	0,36
β -D-Fruktose-1,3,4,5-tetracetat	0,59	0,63
β -D-Glukose-2,3,4,6-tetracetat	0,45	0,49
β -D-Galaktose-2,3,4,6-tetracetat	—	0,49
α -D-Glukosamin-pentacetat	0,71	0,70
β -D-Glukosamin-pentacetat	0,80	0,75

b) Trennung von Phenolen.

Isomere und homologe Phenole lassen sich zwar mit gewöhnlichem Papier unter hydrophilen Bedingungen trennen¹³. Jedoch muß bei Trennungen höherer Phenole häufig mit Kresol als Lösungsmittelkomponente gearbeitet werden, was naturgemäß die Arbeitsmethodik ungünstig beeinflusst.

Abb. 4 zeigt die Trennung verschiedener Phenole an Acetatpapier mit Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser. Bemerkenswert ist die gute Trennung von Brenzcatechin-Resorcin-Hydrochinon. Tabelle 2 gibt die *R_F*-Werte.

Tabelle 2.

	<i>R_F</i> -Werte	
	Essigsäureäthylester- Tetrahydrofuran-Wasser (0,6:3,5:4,7)	Essigsäurebutylester- Pyridin-Wasser (1:5:10)
α -Naphthol	0,01	0,13
Hydrochinon	0,28	0,39
Resorcin	0,20	0,32
Brenzcatechin	0,11	0,27
Phloroglucin	0,38	0,45
Pyrogallol	0,18	0,34
Gallussäure	0,58	0,82
Orcin	0,13	0,28
Guajakol	—	0,25
Protocatechu-aldehyd	—	0,34

Tabelle 3.

	<i>R_F</i> -Wert		<i>R_F</i> -Wert
Anilin	0,15	p-Anisidin	0,42
o-Toluidin	0,11	m-Phenylen-diamin...	0,16
m-Toluidin	0,17	p-Phenylen-diamin ...	0,28
p-Toluidin	0,22	α -Naphthylamin	0,10
o-Nitranilin	0,14	β -Naphthylamin	0,17
m-Nitranilin	0,21	Benzidin	0,20
p-Nitranilin	0,28		

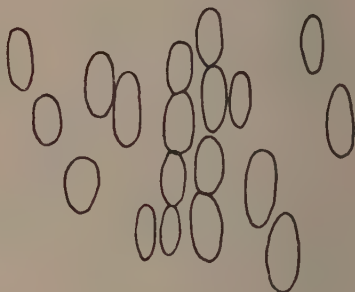
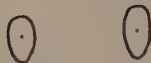
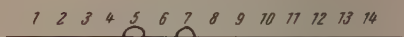
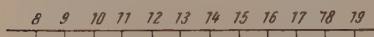


Abb. 4. 8. Mischung von 9 bis 12; 9. α -Naphthol; 10. Brenzcatechin; 11. Resorcin; 12. Hydrochinon; 13. Mischung von 14 bis 17; 14. Orcin; 15. Pyrogallol; 16. Phloroglucin; 17. Gallussäure; 18. Protocatechualdehyd; 19. Guajakol. Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Acetyliertes Papier: Whatman Nr. 1; 22,4% Acetyl.

Abb. 5. 1. o-Toluidin; 2. m-Toluidin; 3. p-Toluidin; 4. Anilin; 5. m-Phenylendiamin; 6. p-Phenylendiamin; 7. Mischung von 1, 2, 3, 5, 6; 8. Mischung von 9, 10, 11, 12, 14; 9. o-Nitranilin; 10. m-Nitranilin; 11. p-Nitranilin; 12. α -Naphthylamin; 13. β -Naphthylamin; 14. p-Anisidin. Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Acetyliertes Papier: Whatman Nr. 1; 33,5% Acetyl. Farbreaktion: Glukose + Phosphorsäure.

c) Trennung aromatischer Amine.

Die meisten aromatischen Amine lassen sich an Zellulosepapier chromatographisch gut trennen¹⁴. Jedoch stößt z. B. die Trennung der isomeren Toluidine oder Naphthylamine wegen ihrer hohen und sehr

ähnlichen R_f -Werte auf Schwierigkeiten. Bei Verwendung von Zelluloseacetatpapier lassen sich die isomeren Toluidine, Phenylen-diamine, Nitraniline und Naphthylamine sehr gut trennen. Die bei Verwendung von Zellulosepapier übliche Entwicklung der Flecken durch Diazotierung und Kuppelung mit N-Äthyl- α -naphthylamin¹⁴ oder β -Naphthol¹⁵ läßt sich wegen des hydrophoben Charakters des Zelluloseacetatpapiers nicht durchführen. Wir entwickeln in Umkehrung des bei den Zuckern ange-

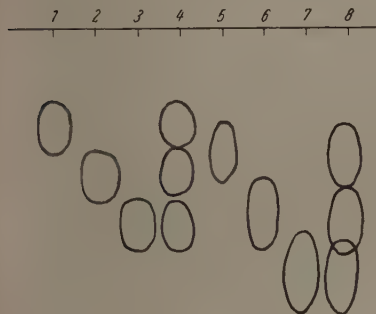


Abb. 6. 1. o-Toluidin; 2. m-Toluidin; 3. p-Toluidin; 4. Mischung 1, 2, 3; 5. o-Nitranilin; 6. m-Nitranilin; 7. p-Nitranilin; 8. Mischung 5, 6, 7. Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Acetyliertes Papier: Whatman Nr. 1; 33,5% Acetyl. Farbreaktion: Glukose + + Phosphorsäure.

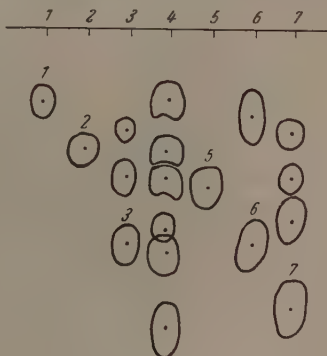


Abb. 7. 1. Cellitonechtorange GR; 2. Cellitonechtgelb G; 3. Cellitonechtriviolett RN; 4. Mischung von 1, 2, 3, 5, 6, 7; 5. Cellitonechtrrot GG; 6. Cellitonechtblau FFB; 7. Cellitonechtblaugrün B. Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Acetyliertes Papier: Whatman Nr. 1; 22,4% Acetyl.

wandten Verfahrens mit sauren Lösungen aromatischer Amine hier mit einer phosphorsäurehaltigen Glukoselösung. Die Abb. 5 und 6 zeigen die Chromatogramme, Tabelle 3 die R_f -Werte.

d) Trennung hydrophober Farbstoffe.

Hydrophobe Farbstoffe, die zur Färbung von Acetat-rayon Verwendung finden, lassen sich mit Acetatpapier ausgezeichnet trennen und auf Reinheit prüfen. Wir verwandten verschiedene Celliton-echt-Farbstoffe in Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser und konnten nicht nur eine gute Trennung, sondern auch die Anwesenheit von Nebenkomponten bei einigen feststellen.

Abb. 7 zeigt ein Chromatogramm, Tabelle 4 die R_f -Werte.

Tabelle 4.

	R_f -Wert
Cellitonechtorange GR	0,07
Cellitonechtgelb G	0,12
Cellitonechtriviolett RN	0,21
Cellitonechtrrot GG	0,16
Cellitonechtblau FFB	0,21
Cellitonechtblaugrün B	0,28

Wir bearbeiten das Gebiet in verschiedener Richtung weiter. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Zelluloseacetatpapier.

Die Acetylierung des Papiers (Whatman Nr. 1) erfolgt in einem mit glockenförmigem, aufgeschliffenem, tubuliertem Deckel versehenen Glasgefäß aus Duranglas (Sonderanfertigung Schott u. Gen., Landshut) von 70 cm Länge und 15 cm Durchmesser. Die Bogen werden um ein T-förmiges Gestell aus Glasstäben locker gerollt und mit reinem Hanfbindfaden an zwei Stellen zusammengehalten. In die Öffnung des tubulierten Deckels paßt ein Rückflußkühler mit Schliff. Das Gefäß wird in einen dafür konstruierten Thermostaten von hinreichender Höhe (80 cm) gestellt und auf 70° gehalten. Zur Acetylierung dient eine Lösung von Essigsäureanhydrid in Benzol (1:3), die 0,1% konz. Schwefelsäure (bezogen auf das Volumen) enthält. Nach sechsständiger Einwirkung enthält das Papier etwa 22% Acetyl und ist für die im folgenden beschriebenen chromatographischen Versuche geeignet. Jetzt wird das heiße Wasser aus dem Thermostaten abgelassen und durch kaltes ersetzt. Nach dem Abkühlen des Gefäßinhaltes werden die Papierrollen an dem Glasgestell herausgehoben und nach dem Lösen der Hanfschnüre über Nacht in Methanol gestellt. Sodann werden die Papierbogen abgerollt und einzeln 3 Stunden in Leitungswasser und anschließend kurz in dest. Wasser gestellt. Sie werden zunächst an der Luft und schließlich 10 Minuten bei 110° getrocknet. Die Acetylbestimmung erfolgt nach der Methode von *Knoevenagel* und *König*¹⁶. Der Acetylgehalt ist unter diesen Versuchsbedingungen für alle Teile der Bogen innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche.

Trennung von Zuckeracetaten.

Die Acetylzucker werden in 2 bis 3%iger Lösung in Äthanol-Chloroform (3:1) verwendet. Es werden 100 bis 150 μg je Komponente auf die Startlinie aufgetragen. Lösungsmittelgemische: 1. Essigsäureäthylester-Tetrahydrofuran-Wasser (0,6:3,5:4,7); 2. Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Bei Gemisch 1 muß die Kammer mit Rücksicht auf den niedrigen Siedepunkt des Tetrahydrofurans (65°) gut schließen. Nach Beendigung der Trennung werden die Bogen 10 Minuten bei 110° im Trockenschrank gut getrocknet, damit alle esterartigen Lösungsmittel sicher entfernt werden. Zur Entwicklung der Flecke mit Hydroxylamin-Eisenchlorid wird folgende Lösung hergestellt: Gleiche Volumina einer 1-m Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol und einer 1,1-n methanolischen Kalilauge werden zusammengegeben und vom

ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltriert. Mit dieser Lösung werden die Bogen besprüht, 10 Minuten an der Luft getrocknet und dann mit einer Lösung von 1,5 g Eisen-III-chlorid in einem Gemisch von 10 ml Wasser, 20 ml Äthanol, 70 ml n-Butanol und 2 ml konz. Salzsäure besprüht. Zur Entwicklung mit Anilinhydrogenphthalat werden zu einer 0,1-m Lösung des letzteren in mit Wasser gesättigtem Butanol 10 ml Phosphorsäure ($d = 1,71$) gegeben und die Bogen mit dieser Lösung besprüht. Disaccharide geben nur schwache Färbungen, so daß die Methode mit Hydroxylamin-Eisenchlorid bei ihnen vorzuziehen ist. Die Auswertung ist im UV-Licht besser als im sichtbaren. Über die Ergebnisse s. Abb. 2 und 3 und Tabelle 1.

Trennung von Phenolen.

Die Phenole werden in 0,5%iger äthanolischer Lösung in Mengen von 30 bis 50 μg auf die Startlinie gebracht. Als Lösungsmittelgemische für die Trennung dienen die bei den Zuckeracetaten angegebenen. Die Bogen werden nach beendeter Chromatographierung 10 Minuten bei 50 bis 60° oder 1 Stunde bei Zimmertemperatur getrocknet. Zur Entwicklung der Flecke wird mit einer Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 17 g Silbernitrat in 160 ml Wasser, 240 ml konz. Ammoniakwasser, 250 ml Äthanol und 350 ml n-Butanol. Dann werden die Bogen 10 Minuten bei 105° im Schrank getrocknet. Die Phenole ergeben schwarze Flecke. Um haltbare Chromatogramme zu erhalten, wird das überschüssige Silbernitrat durch einstündiges Einlegen in eine 10%ige Natriumthiosulfatlösung in 50%igem wässrigem Methanol entfernt, anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ergebnisse finden sich auf Abb. 4 und Tabelle 2.

Trennung von Aminen.

Es werden etwa 50 μg je Komponente auf der Startlinie aufgebracht. Zur Trennung dient ein Gemisch von Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10); sollte dies trüb sein, so ist eine geringe Menge Pyridin bis zur Klärung zuzugeben. Die Amine wandern als freie Basen. Die Trocknung der Bogen muß bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, um Substanzverluste zu vermeiden. Noch vor vollständiger Trocknung wird mit einer Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 2 g D-Glukose in 10 ml Phosphorsäure ($d = 1,71$), 40 ml Wasser, 30 ml Äthanol und 30 ml n-Butanol. Werden die Bogen nunmehr 10 Minuten auf 115° erhitzt, so tritt an den Stellen der Amine Braunfärbung auf.

Die Ergebnisse sind aus den Abb. 5 und 6 und der Tabelle 3 zu entnehmen.

Trennung hydrophober Farbstoffe.

Als Beispiel geben wir die Trennung einiger für die Färbung von Acetat-rayon verwendeter Celliton-echt-Farbstoffe an. Lösungsmittel:

Essigsäurebutylester-Pyridin-Wasser (1:5:10). Die Ergebnisse lassen sich aus Abb. 7 und Tabelle 4 ersehen. Während Cellitonechtorange GR, Cellitonechtgelb G und Cellitonechtrot GG sich als einheitlich erweisen, enthalten Cellitonechtrotviolett RN, Cellitonechtblau FFB und Cellitonechtblaugrün B geringe Mengen anderer Komponenten.

Zusammenfassung.

Zur papierchromatographischen Trennung von stark oder teilweise hydrophoben Stoffen eignet sich Filtrierpapier, das unter Erhaltung der Faserstruktur acetyliert wird. Auf diese Weise lassen sich z. B. Zuckeracetate, isomere Phenole und isomere aromatische Amine und deren Derivate oder hydrophobe Farbstoffe, die zum Färben von Acetat-rayon dienen, trennen und mikrochemisch nachweisen.

Summary.

Filter paper, which has been acetylated with retention of the fiber structure, is suitable for the paper chromatographic separation of strongly or partially hydrophobic materials. In this way, it is possible to separate and to detect microchemically such materials as sugar acetates, isomeric phenols, and isomeric aromatic amines and their derivatives or hydrophobic dyestuffs, which are used to dye acetate-rayon.

Résumé.

Pour la séparation chromatographique sur papier de substances fortement ou partiellement hydrophobes, on utilise un papier filtre qui a été acétylé en conservant la structure fibreuse. De cette manière, on peut séparer et reconnaître microchimiquement, par exemple, des acétates de glucides, des phénols ou des amines aromatiques isomères et leurs dérivés ou encore des colorants hydrophobes qui servent à teindre la rayonne à l'acétate.

Literatur.

- ¹ F. Micheel und H. Schweppe, Naturwiss. **39**, 380 (1950).
- ² J. V. Koštiř und K. Slavík, Chem. Listy **44**, 17 (1950); Chem. Zbl. **1951 I**, 2483.
- ³ F. P. W. Winteringham, A. Harrison und R. G. Bridges, Nature (London) **166**, 999 (1950).
- ⁴ F. Brown und K. L. Blaxter, Chem. and Ind. **1951**, 633.
- ⁵ J. S. Mills und A. E. A. Werner, Nature (London) **169**, 1064 (1952).
- ⁶ J. Boldingh, Exper. **4**, 270 (1948).
- ⁷ T. H. Kritchewsky und A. Tiselius, Science **114**, 299 (1951). — R. L. Metcalf und R. B. March, Science **117**, 527 (1953).
- ⁸ T. H. Kritchewsky und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4330 (1950).
- ⁹ R. B. Davis, J. M. McMahon und G. Kalnitsky, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4483 (1952).

¹⁰ *S. M. Partridge* und *T. Swain*, *Nature* **166**, 272 (1950). Weitere Imprägnierungsmittel siehe *J. S. Spiteri* und *G. Nunez*, *C. r. acad. sci., Paris* **234**, 2603 (1952).

¹¹ Analog *D. R. P.* 184 201.

¹² *M. Abd el Akher* und *F. Smith*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5859 (1951).

¹³ *E. C. Bate-Smith*, *Biochim. Biophys. Acta* **4**, 427 (1950). *J. A. Durant*, *Nature* **169**, 1062 (1952). *G. M. Barton*, *R. S. Evans* und *J. A. F. Gardner*, *Nature* **170**, 249 (1952). *R. A. Evans*, *W. H. Parr* und *W. C. Evans*, *Nature* **164**, 624 (1949).

¹⁴ *B. Ekman*, *Acta Chem. Scand.* **2**, 383 (1948).

¹⁵ *A. Wankmüller*, *Naturwiss.* **39**, 133 (1952).

¹⁶ *E. Knoevenagel* und *K. König*, *Z. angew. Chem.* **27**, 507 (1914).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Palacký-Universität, Olomouc,
ČSR.

Zur Frage der mikropolarographischen Bestimmung der Chloridionen in biologischen Flüssigkeiten.

Von

O. Tělupilová-Krestýnová und Fr. Šantavý.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. September 1953.)

Im Jahre 1934 beschrieb *Revenda*¹ die polarographische Bestimmung der Chloridionen in technischen Flüssigkeiten und technischem Material. Seine Arbeit gab Veranlassung zur vorteilhaften Ausnützung dieser Methode für die Bestimmung der Chloridionen in biologischen Flüssigkeiten. So arbeitete im Jahre 1944 einer von uns (*Fr. Š.*²) die Methode der direkten Bestimmung der Chloridionen im Blutserum und in der Gehirn-Rückenmarkflüssigkeit aus. Man polarographiert diese mit 0,1-n Schwefelsäure in der Verdünnung 1:99. Unabhängig davon beschrieb *Schönholzer*³ im folgenden Jahre dieselbe Methode und führte sie als höchst geeignet für alle biologischen Flüssigkeiten an. Fünf Jahre später beschrieben *Zimmermann* und *Layton*⁴ eine neue polarographische Art der Messung der Chloridwerte in Blut, Serum oder Plasma. Sie gingen von der theoretischen Arbeit von *Kolthoff* und *Miller*⁵ aus, die sich ausführlich mit Chloriden neben anderen Anionen befassen, die an der tropfenden Quecksilberelektrode elektro-oxydationsfähig sind. Zur Analyse nehmen sie bis 0,05 ml der Probelösung, aus der sie die Eiweißstoffe mit Natriumphosphorwolframat entfernen. Die klare Lösung über dem Niederschlag übertragen sie ins polarographische Thermostatengefäß, das durch eine Agarbrücke mit einer Kalomelelektrode verbunden ist. Für die Mikrobestimmung schlagen sie ein spezielles polarographisches Gefäß ohne eigene Thermostateneinrichtung vor, das ebenfalls mittels einer Agarbrücke mit einer Bezugslektrode verbunden ist. Für Serienanalysen empfehlen diese Autoren einen besonders konstruierten Polarographen mit einem direkt auf die Chloridstufe (d. h. auf den Diffusionsstrom der Chlorid-Ionen) eingestellten Potential.

Zimmermann und *Layton* führen am Schlusse ihrer Arbeit an, sie hätten erst nachträglich die Arbeit von *Schönholzer* über die direkte polarographische Bestimmung der Chloridionen im Serum ohne Enteiweißung in die Hand bekommen. Sie führten auch einige Bestimmungen auf diese direkte Art in 0,1-n Schwefelsäure mit ihrer neu vorgeschlagenen Apparatur durch und erhielten praktisch die gleichen Ergebnisse.

Im Jahre 1952 erschien eine weitere polarographische Arbeit über eine neue Methode der polarographischen Bestimmung der Chloridionen in biologischen Flüssigkeiten. *Doberenz* und Mitarbeiter⁶ gehen von der Voraussetzung aus, daß die Eiweißstoffe des Serums (auch in der Verdünnung von 1:99) die polarographische Chloridwelle in wässriger Kaliumnitratlösung herabsetzen. Sie fügen daher Gelatine sowohl zur eigentlichen Probelösung als auch zu den einzelnen Standardlösungen in einem wesentlichen Überschuße hinzu, um den Einfluß der Eiweißkörper auszuschalten. Dabei wird 1 ml Serum in einem 100-ml-Meßkolben mit 10 ml 0,2%iger Gelatinelösung versetzt und mit 0,1-n Kaliumnitrat bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung polarographieren sie in einem durch eine Agarbrücke mit einer gesättigten Quecksilber(II)sulfatelektrode verbundenen Gefäß. Die gleichfalls bei Gegenwart von Gelatine angefertigte Eichkurve soll jenen Einfluß der anwesenden Eiweißstoffe eliminieren.

Nach dem Studium der beiden letzten Arbeiten^{4,6} über die Polarographie der Chloridionen in biologischem Material haben wir uns entschieden, unsere eigenen Erfahrungen mit der von *Šantavý* und auch von *Schönholzer* vorgeschlagenen Methode der mikropolarographischen Bestimmung zu veröffentlichen. Wir sind der Ansicht, daß diese Methode im Gegensatz zu den beiden oben erwähnten viel einfacher und hiermit — besonders für klinische Serienuntersuchungen — auch viel wirtschaftlicher ist. Dies bestätigt auch die Tatsache, daß seit der Veröffentlichung dieser Methode im Jahre 1944 in klinischen und auch in theoretisch-biochemischen Laboratorien mit gutem Erfolg danach gearbeitet wurde. Wir führen aus Gründen der Übersichtlichkeit zuerst unser eigenes Verfahren an.

In *Novaksche* polarographische Gefäßchen für Serienanalysen geben wir über eine Quecksilberschichte die biologischen Probelösungen, mit 0,1-n Schwefelsäure im Verhältnis von 1:99 verdünnt, um eine Konzentration der Chloridionen von zirka 0,004-n zu erzielen. Nach Einschaltung der anodisch-kathodischen Polarisierung auf dem Polarographen, registrieren wir eine anodische Stufe der Chloridionen bei einer Galvanometerempfindlichkeit von $1/_{20}$ bis $1/_{40}$. Die Kurven werden beginnend bei + 0,4 V aufgenommen; man kann aber auch umgekehrt verfahren, d. h. man beginnt von 0,0 V bei sinkendem Strom durch Rückwärtsgang der Trommel zu polarographieren. Wenn wir auf dem Polarogramm hinter der Chloridstufe, d. h. bei negativerem Potential, einen horizontalen

Verlauf des Diffusionsstromes erzielen wollen, entfernen wir den gelösten Luftsauerstoff aus der Elektrolytlösung mittels Durchleiten von Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxyd. Wir erzielen aber auch verwendbare Polarogramme ohne Entfernen des Luftsauerstoffes, wodurch die Dauer der Analyse besonders bei Serienbestimmungen ziemlich abgekürzt wird.

Eine geeignete Verdünnung der zu untersuchenden biologischen Flüssigkeiten können wir erreichen:

a) durch Abpipettieren von 2,475 ml 0,1-n Schwefelsäure direkt in ein elektrolytisches Gefäßchen nach *I. V. Novak*⁷ oder *J. Heyrovský*^{8,9}

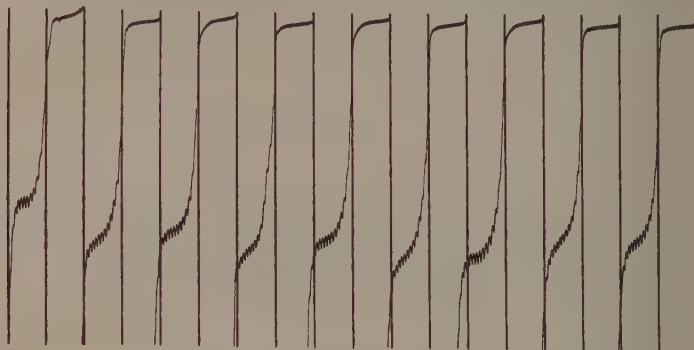


Abb. 1. Polarographische Chloridstufen.

Kurve I: NaCl-Standardlösung (301,5 mg% Cl^-) in 0,1-n H_2SO_4 .

Kurven II, IV, VI, VIII: 0,5 ml nach *Folin-Wu* enteiweißtes Serum (=0,05 ml des ursprünglichen Serums) mit 4,5 ml 0,1-n H_2SO_4 .

Kurven III, V, VII, IX: 0,25 ml ursprüngliches Serum mit 0,1-n H_2SO_4 auf 25 ml aufgefüllt. Die Kurven wurden durch anodisch-kathodische Polarisierung von 0,0 bis +0,4 V in *Novák*-schen Universalgefäßchen nach Durchperlen von Stickstoff aufgenommen.

Empfindlichkeit: 1/20, 200 mV/Abcs.

über die Quecksilberschichte. Mit einer Spezialpipette für 0,025 ml fügen wir die biologische Flüssigkeit in diese Säure ein. Beide Pipetten werden in klinischen Laboratorien zur Zählung der roten Blutkörperchen verwendet.

b) durch Abpipettieren von 0,1 ml der biologischen Flüssigkeit in einen 10-ml-Meßkolben und Auffüllen mit 0,1-n Schwefelsäure bis zur Marke.

c) Wenn wir nur eine kleine Menge biologischer Flüssigkeit zur Verfügung haben, verwenden wir eine Mischpipette, wie sie gleichfalls zur Zählung der roten Blutkörperchen dient: bis zur Marke 1,0 saugen wir die Probe und füllen mit 0,1-n Schwefelsäure bis zur Marke 101 auf. In einem solchen Falle ist es dann notwendig, mikropolarographische Gefäßchen, wie sie in der Literatur^{8,9} empfohlen werden, zu benutzen.

Feststellung des Einflusses anwesender Eiweißstoffe auf die polarographischen Chloridstufen.

In der ursprünglich beschriebenen Arbeit² wurde die polarographische Methode mit der Titriermethode nach *Folin-Wu-Votoček-Janoušek*¹⁰ verglichen und gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Titration nach Enteiweißung und den polarographischen Ergebnissen ohne Enteiweißung festgestellt. *Zimmermann* und *Layton*⁴ gelangten eigentlich zu übereinstimmenden Resultaten. Auch während einer achtjährigen Praxis wurde niemals ein Unterschied zwischen den theoretischen und gefundenen Werten beobachtet. Weil aber die Arbeit von *Doberenz* einen solchen Unterschied erwähnt, führten wir bei sechzehn Serumproben gleichzeitig eine Bestimmung des Chloridwertes nach der *Langs*chen¹¹ Methode, zweitens polarographisch nach Enteiweißung und schließlich nach der direkten polarographischen Methode in verd. Schwefelsäure durch.

Tabelle 1.

Analyse Nr.	mg % Cl-Werte im Blutserum gefunden mit der		
	Titrationmethode nach <i>K. Lang</i> ¹⁰	polarographischen Methode nach Ent- eiweißung (<i>Folin-Wu</i>)	direkten polarogra- phischen Methode in verdünnter Schwefel- säure
1	395,6	389,0	392,8
2	342,1	340,7	344,0
3	349,2	348,0	354,0
4	391,4	396,0	396,0
5	387,9	390,0	390,1
6	366,8	363,0	364,0
7	363,2	367,0	367,0
8	370,3	367,0	365,0
9	349,1	349,0	345,0
10	370,3	366,0	372,0
11	363,2	363,0	362,0
12	359,7	358,0	362,0
13	380,9	377,0	381,0
14	400,1	400,1	402,0
15	390,5	392,0	390,0
16	371,0	374,0	372,0
Durch- schnittswerte	371,9	371,2	372,4

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß praktisch kein Unterschied zwischen den Werten besteht, die nach *Lang* durch Titration, polarographisch nach Enteiweißung und polarographisch direkt mit dem verd. Serum gewonnen werden. Aus dem vorliegenden Polarogramm (Abb. 1), das die polarographischen Chloridstufen immer derselben Sera mit und

ohne Enteiweißung nebeneinander abbildet, ist klar ersichtlich, daß der Chloriddiffusionsstrom sogar besser entwickelte Stufen bei der direkten Methode ohne Enteiweißung zeigt.

Polarographie verschiedener biologischer Flüssigkeiten.

Im Laufe der praktischen Anwendung der beschriebenen Methode wurde diese zur Bestimmung der Chloridionen in verschiedensten biologischen Flüssigkeiten herangezogen. Für diese Arbeit haben wir solche Probelösungen gewählt, die in der klinischen Praxis am meisten in Betracht kommen (Abb. 2).

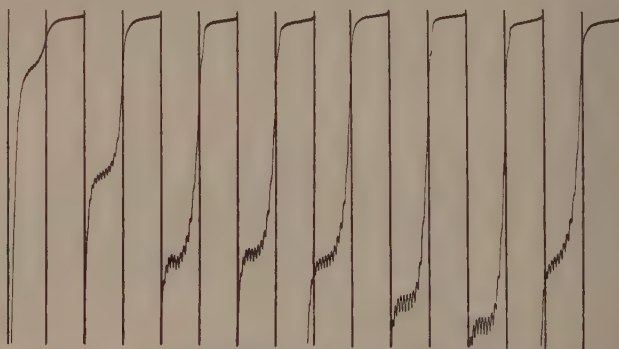


Abb. 2. Polarographische Chloridbestimmung in verschiedenen biologischen Flüssigkeiten (0,05 ml Probe + 4,95 ml 0,1-n H_2SO_4).

Kurve I: Muttermilch; II: Colostrum; III und IV: Fruchtwasser; V: Ascitesflüssigkeit; VI und VII: Gehirn-Rückenmarkflüssigkeit; VIII: Glaskörper (Diagnose: Corpus vitreum aquosum). Die Kurven wurden durch anodisch-kathodische Polarisation von 0,0 bis + 0,4 V in Novákschen Universalgefäßen nach Durchperlen von Stickstoff aufgenommen.

Empfindlichkeit: 1/20, 200 mV/Abse.

Tabelle 2.

Probe	Probeart	mg % Cl
1	Muttermilch	67
2	Colostrum	290
3	Fruchtwasser	392
4	Fruchtwasser	375
5	Ascitesflüssigkeit	394
6	Gehirn-Rückenmarkflüssigkeit	465
7	Gehirn-Rückenmarkflüssigkeit	494
8	Glaskörper (Corp. vitr. aquos.)....	368
9	Magensaft	298
10	Duodenalsaft	204
11	Harn	565

Als Beispiel für gut geformte polarographische Wellen einiger in der Tabelle 2 angeführter biologischer Flüssigkeiten diene die Abbildung 2.

Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration der Chloridionen.

Bei allen unseren Versuchen konnten wir bestätigen, daß zwischen dem Diffusionsstrom der Chloridionen und ihrer Konzentration eine streng lineare Proportionalität besteht, wenn die Konzentration dieser Anionen nicht wesentlich die Molarität von 0,004 übersteigt. Gleichzeitig führten wir einen Vergleich mit der von *Doberenz* und Mitarbeitern vorgeschlagenen Methode durch. Wir haben gesehen, daß die Chloridstufe in verd. Schwefelsäure etwas niedriger ist, als die in Kaliumnitratlösung; sie ist aber besser ablesbar (Abb. 3). Da wir keine analytisch reine Gelatine zur Verfügung hatten, waren beide Chloridstufen mit Gelatinelösung (in sauerem und neutralem Milieu) proportional um die Chloridwerte in der Gelatine höher. Wir haben keinen weiteren Einfluß auf die Chloridstufe in verd. Schwefelsäure bemerkt.

Einfluß der Temperatur auf die Stromspannungskurven der Chloridionen.

Um den Einfluß üblicher Schwankungen der Zimmertemperatur bewerten zu können, nahmen wir polarographische Chloridstufen bei 15, 20 und 25° C auf (Abb. 4). In Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von *Ilkovič* erhielten wir nach Ablesen des betreffenden Polarogramms den Wert 1,66% pro Grad für den Temperaturkoeffizienten der polarographischen Chloridstufen. (Dieser Wert soll für den Bereich der Zimmertemperatur gelten.) Man muß also bei dieser quantitativen Bestimmung die Temperaturkonstanz der elektrolytischen Zelle sorgfältig durch eine Thermostateinrichtung aufrecht erhalten. Wo dies nicht möglich ist, empfehlen wir, bei jeder polarographischen Serien-

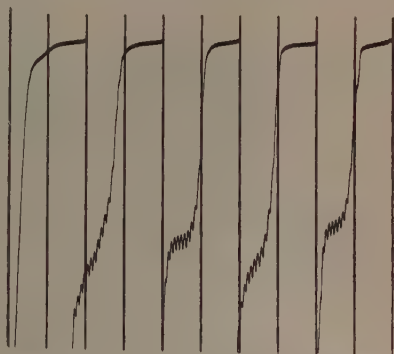


Abb. 3. Vergleich der Chloridstufen in verschiedenem Milieu.

Kurve I: Blindprobe. 0,5 ml Gelatinelösung, + 4,5 ml 0,1-n H_2SO_4 .

Kurve II: 0,5 ml Standardlösung (30,15 mg% Cl^-) + 0,5 ml Gelatinelösung, + 4,0 ml 0,1-n KNO_3 .

Kurve III: 0,5 ml Standardlösung, + 0,5 ml Gelatinelösung, + 4,0 ml 0,1-n H_2SO_4 .

Kurve IV:

0,5 ml Standardlösung, + 4,5 ml 0,1-n KNO_3 .

Kurve V:

0,5 ml Standardlösung, + 4,5 ml 0,1-n H_2SO_4 .

Die Kurven wurden durch anodisch-kathodische Polarisation von 0,0 bis +0,4 V in *Novák*schen Universalgefäßen nach Durchperlen von Stickstoff aufgenommen.

Empfindlichkeit: 1/20, 200 mV/Abse.

analyse eine Standardstufe zu registrieren, die auf Temperaturänderungen und außerdem auch auf zufällig veränderte polarographische Bedingungen aufmerksam machen würde (Abb. 5).

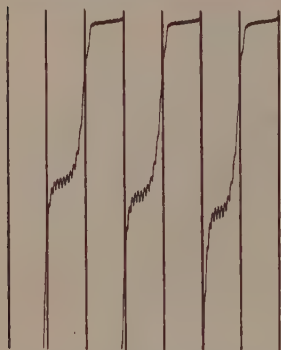


Abb. 4. Temperatureinfluß auf den Diffusionsstrom der Chloridstufe.

Kurve I:

0,5 ml Standardlösung (30,15 mg % Cl^-), + 4,5 ml 0,1-n H_2SO_4 , Temperatur: 15° C.

Kurve II: dasselbe bei 20° C.

Kurve III: dasselbe bei 25° C.

Die Kurven wurden durch anodisch-kathodische Polarisation von 0,0 bis +0,4 V in Novákschen Universalgefäßen nach Durchperlen von Stickstoff aufgenommen.

Empfindlichkeit: 1/20, 200 mV/Absc.

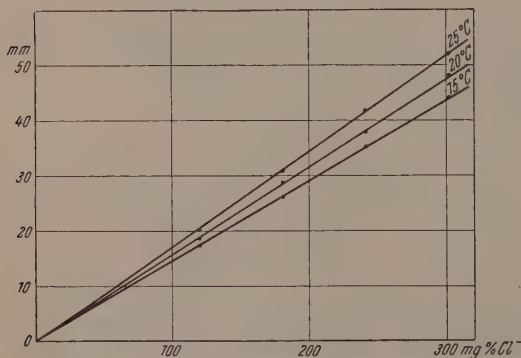


Abb. 5. Eichkurven bei verschiedener Temperatur. Abszisse: Chloridgehalt der Standardlösung. Ordinate: Stufenhöhe.

Diskussion.

Vergleicht man die angeführten Methoden der polarographischen Bestimmung der Chloridionen in biologischen Flüssigkeiten, so erweist sich die Methode der direkten Bestimmung für Serienanalysen als die vorteilhafteste, da die ganze Vorbereitung der Probelösung zur polarographischen Analyse in ihrer Verdünnung mit 0,1-n Schwefelsäure im Verhältnis 1:99 besteht.

Die Methode von Zimmermann und Layton erfordert die Enteiweißung der biologischen Flüssigkeit, was wir als eine in der analytischen Praxis überflüssige Belastung betrachten. Aus dem experimentellen Teil unserer Arbeit geht klar hervor, daß die anwesenden Eiweißstoffe bei der Polarographie in obangeführter Weise keinen Einfluß auf die Stufenhöhe des Chlorid-

diffusionsstromes haben. Man braucht deshalb auch Material, das so reich an Eiweißstoffen ist wie das Blutserum, nicht zu enteiweißen.

Als unangebracht betrachten wir den Vorschlag von Doberenz und Mitarb., der Probe Gelatine zuzusetzen, die zur Genauigkeit der Bestimmung nicht beiträgt und in saurerer Lösung überflüssig ist.

Bei der vorgeschlagenen Bestimmung muß auf

den Temperaturkoeffizienten Rücksicht genommen werden, der in unserem Fall 1,66% pro Grad in den Grenzen üblicher Zimmertemperatur beträgt.

Zusammenfassung.

Es wurden alle uns bekannten quantitativen Mikromethoden der polarographischen Bestimmung von Chloriden in biologischen Flüssigkeiten verglichen. Die ursprüngliche Methode der direkten Bestimmung der Chloridionen wurde als die vorteilhafteste für Serienanalysen sowohl der klinischen als auch der anspruchsvollsten wissenschaftlichen Laboratorien gewählt. Diese Methode wurde auch von neuem überprüft und auf Grund achtjähriger Erfahrungen aus der Praxis bewertet.

Summary.

A comparison was made of all the known quantitative micromethods of the polarographic determination of chlorides in biological fluids. The original method of the direct determination of chloride ions was selected as the most advantageous for series analyses in both clinical and scientific laboratories with the strictest demands. This method was tested once more and its value established on the basis of eight years experience in actual practice.

Résumé.

On compare toutes les microméthodes quantitatives connues pour le dosage polarographique des chlorures dans les liquides biologiques. La méthode initiale de dosage direct des ions chlorhydriques a été choisie comme la plus favorable pour les analyses en série aussi bien dans les laboratoires de cliniques que dans les laboratoires scientifiques les plus exigeants. Cette méthode a aussi été contrôlée de nouveau et proposée pour la pratique sur la base d'expériences de 8 années.

Literatur.

- ¹ *L. Revenda*, Coll. trav. chim. Tschécoslovaquie **6**, 453 (1934).
- ² *F. Šantavý*, Čas. lék. čes. **83**, 1312 (1944); Coll. trav. chim. Tschécoslovaquie **13**, 557 (1948).
- ³ *W. J. Zimmermann* und *W. M. Layton*, J. Biol. Chem. **181**, 141 (1949).
- ⁴ *G. Schönholzer*, Exper. **1**, 158 (1945).
- ⁵ *I. M. Kolthoff* und *C. S. Miller*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1405 (1941).
- ⁶ *W. E. Doberenz*, *L. T. Iseri*, *B. Zak* und *A. J. Boyle*, Amer. J. Clin. Pathol. **22**, 1207 (1952).
- ⁷ *J. A. V. Novák*, Coll. trav. chim. Tschécoslovaquie **12**, 237 (1947).
- ⁸ *J. Heyrovský*, Chem. Listy **43**, 250 (1949).
- ⁹ *J. Heyrovský*, Polarographisches Praktikum, S. 71. Berlin: Springer-Verlag. 1948.
- ¹⁰ *S. Janoušek*, Čas. lék. čes. **68**, 1302 (1929).
- ¹¹ *K. Lang*, Biochem. Z. **290**, 289 (1937).

Aus dem Biochemischen Institut der medizinischen Fakultät und dem Chemischen Institut der wissenschaftlichen Fakultät der Universität Alexandrien, Ägypten.

Ein verbesserter Glasnagel zum Filtrieren.

Von

B. Flaschenträger und Mrs. Samiha M. Abdel-Wahhab.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. September 1953.)

Der Glasnagel von Willstätter¹ kann manchmal so gleichmäßig rund sein, daß er wie ein Stopfen im Trichterhals sitzt und das Filtrat nur sehr langsam durchtreten läßt. In Ermangelung kleiner Glasfrittenfilter bauten wir uns eine Matrice aus Tontellerstücken, mit der sich ein auf der Unterseite mit zarten Glasrippen versehener Willstätter-Nagel leicht selbst herstellen läßt (Abb. 1 und 2).

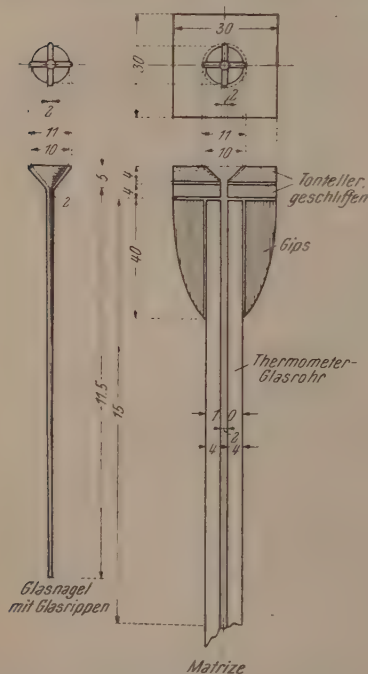


Abb. 1. Apparat zur Herstellung von gerippten Willstätter-Nägeln.

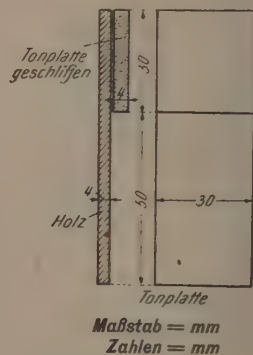


Abb. 2.

Ein Pyrexglasstab von 5 mm Durchmesser wird so zu einem Glasfaden von 1 bis 2 mm Dicke ausgezogen, daß in der Mitte eine Verdickung von etwa 3 bis 4 mm verbleibt. Man trennt dann unter schwachem Ziehen einen Glasfaden so ab, daß er an einem Ende einen Glastropfen behält, dessen Größe sich nach dem jeweiligen Bedarf zu richten hat. Nachträgliches Hinzufügen von Glas ist nicht zu empfehlen. Man schmilzt nun diesen Tropfen rund und erwärmt gleichzeitig die Matrize und die Tonplatte (Abb. 2). Sobald der Glastropfen fast weißglühend ist, bringt man ihn mit dem Glasfaden voran in die Matrize und preßt sofort den Tropfen mit der Tonplatte zu einem glatten Nagelkopf. Der Tropfen soll nicht größer sein als Glas im Konus der Matrize Platz hat. Nach einiger Übung sind gerippte Glasnägel ebenso leicht wie gewöhnliche herzustellen. Wir haben sie als Ersatz für kleine Glasfritten in der Absaugvorrichtung nach Pregl² mit Vorteil in Verwendung.

Literatur.

¹ H. Lieb und W. Schöniger in Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. 10. Aufl. Herausgeg. von K. Lang und E. Lehnartz. 1. Band, S. 38. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1953.

² F. Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse. 6. Aufl., Neubearbeitet von H. Roth. S. 122. Wien: Springer-Verlag. 1949.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der
Universität Graz.

Die mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und Chlor oder Brom mittels Magnesiumaufschlusses. I*.

Von

W. Schöniger**.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Oktober 1953.)

Die bekannte *Vohlsche* Nachweisreaktion für Schwefel wurde erstmalig von *Bürger*¹ für eine quantitative mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und auch von Halogenen verwendet. In der Folgezeit hat dann *Zimmermann*² die Methode verbessert und eine schnell und exakt arbeitende mikroanalytische Schwefelbestimmung entwickelt, die auf dem *Bürgerschen* Aufschlußverfahren beruht, diesem anhaftende Fehlerquellen aber vermeidet. *Kainz* und Mitarbeiter^{3,4} befaßten sich mit der Eliminierung von Mängeln, die bei der Verwendung des Kaliumaufschlusses für die Halogenbestimmung auftreten, und gaben genaue Vorschriften für zuverlässige Mikro-Jod-, Brom- und Chlorbestimmungen an.

Es lag nahe zu versuchen, diese Verfahren, die entweder nur für die Schwefel- oder für die Halogenbestimmung verwendet werden können, zu vereinen, um mit einer Einwaage zunächst den Schwefelgehalt und anschließend die Menge des vorhandenen Halogens zu bestimmen. Für die Ausarbeitung der hier beschriebenen Methode war fernerhin der Umstand maßgebend, daß der Kaliumaufschluß nicht einfach ist und — wie im Rahmen der am hiesigen Institut durchgeführten mikroanalytischen Kurse immer wieder festzustellen war — nicht von jedem erlernt wird.

Unter den für ein ähnliches Aufschlußverfahren verwendbaren Metallen kommen neben den üblichen Alkalimetallen vor allem die Metalle der Erdalkaligruppe in Frage. Von diesen schien wiederum das Magnesium

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

** Derzeitige Anschrift: Mikroanalytisches Laboratorium der chem.-pharmazeut. Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

wegen der leichten Handhabung und wegen seiner Billigkeit das geeignetste. Erste Vorversuche bestätigten die gestellten Erwartungen und wiesen ferner darauf hin, daß es möglich sei, neben der Bestimmung des Schwefel- und Halogengehaltes auch den Gehalt an Stickstoff auf einfache Weise und mit derselben Einwaage zu erfassen.

Während die Ausarbeitung der mikroanalytischen Schwefel- und Halogenbestimmung einfach war, ist die Entwicklung einer auf diesem Prinzip beruhenden Stickstoffbestimmung wegen der Notwendigkeit, Luft beim Verarbeiten des Aufschlusses ganz auszuschließen, sowie wegen der verschiedenen Bindungsart des Stickstoffes schwierig und noch nicht abgeschlossen. In der Zwischenzeit wurde von russischen Analytikern eine Arbeit über die quantitative Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen mit Einwaagen von 0,1 bis 0,15 g veröffentlicht⁵, in der auf die Möglichkeit der Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Halogen nebeneinander mittels Magnesiumaufschlusses hingewiesen wird. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die gleichzeitige mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen beschrieben.

Reagenzien.

Magnesiumpulver *Merck* p. a.

Für die Schwefelbestimmung:

Stickstoff aus Stahlflaschen oder

Kohlendioxyd aus einem Kippischen Apparat bzw. einem Dewarschen Gefäß⁶ als Treibgas.

Schwefelsäure p. a., konz., 1:3 verd.

Cadmiumacetatlösung, gepuffert. 50 g Cadmiumacetat krist., 400 g

Natriumacetat krist., gelöst in 1000 ml Wasser.

Salzsäure konz., 1:1 verd.

Kaliumjodidlösung, 10%ig.

Natriumthiosulfatlösung, 0,02-n.

Kaliumjodatlösung, 0,02-n.

Stärkelösung, 1%ig, nach *Ballezo* und *Mondl*⁷ stabilisiert.

Natriumhydrogencarbonatlösung, halbgesättigt.

Silicone.

Für die Halogenbestimmung:

Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung, 40 g in 100 ml Wasser.

Salpetersäurehaltiges Wasser (1:200).

Seesand.

Silbernitratlösung, 0,01-n.

Ammoniumrhodanidlösung, 0,01-n.

Nitrobenzol p. a.

Apparatives.

Es werden die von *Zimmermann*⁵ angegebenen Aufschlußröhrchen aus Jenaer Geräteglas 20 mit einem Innendurchmesser von 6 mm, einer Länge von ungefähr 80 mm und 1 mm Wandstärke verwendet.

Destillationsapparat für die Schwefelbestimmung.

Das von *Zimmermann* genau beschriebene Gerät kann mit geringfügigen Abänderungen verwendet werden. An Stelle der Zersetzungseprouvette aus Quarz werden, wenn nur der Schwefelgehalt zu bestimmen ist, die von *Bussmann*⁸ empfohlenen kleinen 25-ml-Erlenmeyerkölbchen verwendet. Bei anschließender Halogenbestimmung werden 100 ml fassende Erlenmeyerkölbchen benötigt. Der von *Zimmermann* beschriebene Reinigungstrakt ist vereinfacht, es wird nur eine Frittenwaschflasche (gefüllt mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung) sowie das mit einem seitlichen Tubus zum Nachfüllen versehene Vorratsgefäß für die Zersetzungssäure (konz. Schwefelsäure, 1:3 verd.) verwendet. Der Trockenturm entfällt.

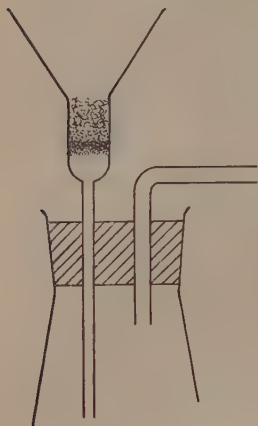


Abb. 1.

Absaugtrichter für die Halogenbestimmung (Abb. 1).

Auf die Fritte wird nach der von *Kainz* und *Resch*⁴ angegebenen Vorschrift zunächst Asbest, dann Seesand und anschließend ein Wattebausch aufgebracht. Vor dem Gebrauch wird mit Silbernitratlösung, anschließend mit heißer konz. Salpetersäure und dest. Wasser durchgewaschen. Als Auffang- und Titrationsgefäß dienen 100-ml-Erlenmeyerkölbchen.

Methodik.

3 bis 5 mg der zu analysierenden Substanz werden mittels eines langstieligen Wägestäbchens in das Aufschlußröhrchen eingewogen. Man überschichtet die Einwaage mit einer ungefähr 3 bis 4 mm hohen Magnesiumschicht und mischt gut durch. Für heftig reagierende Substanzen kann zur Reaktionsverzögerung etwas Magnesiumoxyd zugegeben werden. Das Durchmischen wird sehr erleichtert, wenn man das Röhrchen an einen etwas exzentrisch an der Welle eines schnellaufenden Motors angebrachten Gummistopfen hält. Dann wird so viel Magnesiumpulver aufgeschichtet, bis eine Gesamthöhe von etwa 30 mm erreicht ist. Nun

wird das Röhrchen mit dem Gebläse am oberen Ende zu einer ungefähr 80 bis 100 mm langen Kapillare ausgezogen und diese einstweilen abgeschmolzen. Es empfiehlt sich nämlich, stets mehrere Aufschlüsse gleichzeitig aufzuarbeiten, da hiermit eine wesentliche Verkürzung der Gesamtarbeitszeit erreicht wird.

Die Kapillare wird unmittelbar vor Beginn des Aufschlusses geöffnet. Dann wird das Röhrchen unter stetem Hin- und Herdrehen an der Stelle, an der die Magnesiumschicht endet, über einer rauschenden Mikrobrennerflamme (größte Düse) zur Rotglut erhitzt. Dazu wird es an der Kapillare mit einer Neigung von 45° gehalten. Sobald das Magnesium zu glühen beginnt — mitunter kann ein direktes Verbrennen der obersten Schicht beobachtet werden —, wird unter fortwährendem Drehen langsam gegen die Substanz hin durchgeglüht. Es ist darauf zu achten, daß stets eine etwa 10 mm breite Zone glüht. Man mache es sich zur Gewohnheit, die Geschwindigkeit des Ausglühens so zu regulieren, daß der Aufschluß nach ungefähr 4 bis 5 Minuten beendet ist. Nachdem auch der Boden des Röhrchens völlig durchgeglüht ist, wird die Kapillare verschmolzen und das Röhrchen für die folgende Destillation beiseite gestellt.

Je nachdem, ob der Schwefel- oder Halogengehalt allein oder beides bestimmt werden soll, wird wie folgt vorgegangen:

a) *Bestimmung von Schwefel allein:*

Man verwendet ein kleines Zersetzungskölbchen. Die Kapillare des Aufschlußröhrchens wird abgebrochen, das Röhrchen an zwei Stellen mit dem Glasmesser angeritzt und mit einem glühenden Glastropfen das obere Drittel in der üblichen Weise abgesprengt. Verluste an Magnesiumpulver sind zu vermeiden. Die beiden unteren Drittel werden ebenfalls mit einem glühenden Glastropfen angesprengt, aber nicht zerbrochen. Man bringt beide Teile in das Zersetzungskölbchen und schüttelt etwas, wodurch die beiden unteren Teile auseinanderfallen. Auch durch Drücken mit einem Glasstäbchen kann dies erreicht werden. Nun wird das Kölbchen an den mit Silicone gefetteten Schliff des in der üblichen Weise gereinigten Destillationsapparates angesetzt und mit Federn gesichert. Die Absorptionsvorlage wird mit 10 ml gepufferter Cadmiumacetatlösung gefüllt und an das Einleitungsrohr gehängt, dessen oberer Schliff vorher mit dem Stopfen verschlossen wurde. Man leitet nun Treibgas (Stickstoff oder Kohlenstoffdioxyd) so durch die Apparatur, daß die in der Absorptionsvorlage aufsteigenden Blasen gerade noch zählbar sind. Nach 10 Minuten ist alle Luft aus der Apparatur verdrängt. Nun wird der Gasstrom abgestellt und *langsam* die Zersetzungssäure zugeedrückt. Sobald die von der Umsetzung des Magnesiums mit der Schwefelsäure herrührende Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist, wird noch so viel Zersetzungssäure zugegeben, bis sämtliche Teile des Aufschluß-

röhrchens damit bedeckt sind. Man stellt nun wieder den Gasstrom ein und bringt die Zersetzungssäure mit einem Mikrobrenner zum Sieden. Nach 15 Minuten ist die Destillation des Schwefelwasserstoffes beendet. Der Brenner wird weggezogen und das Einleitungsrohr der Absorptionsvorlage in der von Zimmermann⁵ beschriebenen Weise außen und nach Entfernen des Schliffstopfens auch innen sorgfältig mit dest. Wasser abgespült. Festhaftende Cadmiumsulfidteilchen werden später entfernt. Jetzt wird die Absorptionsvorlage auf das Schliffkölbchen aufgesetzt und das Cadmiumsulfid sorgfältig mit möglichst wenig Wasser in die im Kölbchen befindliche Kaliumjodat-Jodidlösung (zirka 8 ml + 2 ml) einfließen gelassen. Man füllt anschließend die Absorptionsvorlage bei geschlossenem Hahn bis zur Ansatzstelle der obersten Kugel, läßt aus der Mikrobürette noch etwa 1 ml Kaliumjodatlösung zufließen, setzt 5 Tropfen Kaliumjodidlösung zu und säuert mit 15 bis 20 Tropfen verd. Salzsäure an. Nun taucht man das Einleitungsrohr mehrmals in die gefüllte Absorptionsvorlage, um eventuell festhaftende Cadmiumsulfidteilchen zu entfernen. Dabei verbleibt die Vorlage am Titrationskölbchen. Man wäscht wiederum sorgfältig das Einleitungsrohr und läßt ins Kölbchen abfließen. Dann werden durch die Vorlage 20 ml verd. Salzsäure zugegeben, mit etwas Wasser nachgespült und die Absorptionsvorlage vom Kölbchen entfernt, wobei die Kapillare sorgfältig in das Kölbchen abgespült wird. Das nicht reduzierte Jod wird in der üblichen Weise mit 0,02-n Thiosulfatlösung titriert. Es ist empfehlenswert, außen am Kölbchen mit Glasstift eine Marke anzubringen und bis zu dieser vor der Titration mit Wasser aufzufüllen, um stets gleiche Konzentrationen an Säure und Jodid zu haben.

b) *Bestimmung von Halogen allein* (bei Abwesenheit von Schwefel):

Das Aufschlußröhrchen wird, wie oben beschrieben, in drei Teile geteilt und diese in ein 100-ml-Erlenmeyerkölbchen mit weitem Hals gegeben. Sodann werden 10 ml Wasser und 5 ml verd. Schwefelsäure zugegeben. Nachdem die erste stürmische Reaktion abgeklungen ist, wird kurz aufgeköcht. Es ist darauf zu achten, daß sämtliches Magnesium gelöst ist, ehe die Probe weiterverarbeitet wird, da sonst Überwerte auftreten (bedingt durch die Reduktion von Silbernitrat durch Magnesium). Man gibt 10 Tropfen Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung zu und läßt aus einer Mikrobürette 0,01-n Silbernitratlösung zufließen. Es wird kurz aufgeköcht und noch heiß unter Verwendung des Absaugtrichters filtriert. Man gießt zunächst sämtliche Flüssigkeit in den Trichter, bringt dann durch Kippen des Kölbchens die drei Teile des Aufschlußröhrchens ebenfalls in den Trichter, spült sie unter Anfassen mit einer Platinspitzenpinzette innen und außen mit salpetersäurehaltigem Wasser ab und spült schließlich auch das Kölbchen quantitativ aus. Für die folgende Titration wird das Filtrat abgekühlt, mit 2 ml Nitrobenzol versetzt und unter

kräftigem Rühren das überschüssige Silbernitrat mit 0,01-n Ammonium-rhodanidlösung zurücktitriert. Der Leerwert des Indikators ist bei der Berechnung der Analyse zu berücksichtigen.

c) *Bestimmung von Halogen bei Anwesenheit von Schwefel, der nicht bestimmt werden soll:*

Man verfährt wie unter b) beschrieben, nur muß vor Zugabe der Silbernitratlösung sämtliches Sulfid verkocht oder nach der Vorschrift von Kainz und Resch¹⁰ mit Perhydrol zu Sulfat oxydiert werden.

d) *Bestimmung von Schwefel und Halogen:*

Der Aufschluß wird wie unter a) beschrieben behandelt, nur wird das 100-ml-Zersetzungskölbchen verwendet. Nach Beendigung der Schwefelbestimmung wird das Kölbchen vom Destillationsapparat abgenommen und der Inhalt nach b) weiterbehandelt.

Einige mit dem eben beschriebenen Verfahren erhaltene Werte sollen die Brauchbarkeit der Methode unter Beweis stellen.

Tabelle.

Substanz	Ber.	Gef.
% Halogen		
Chloranil	57,68	57,79 57,81
Dinitrotrichlorbenzol	39,19	39,00 39,11
Bromnitrobenzol	39,58	39,67 39,71
Tribromphenol	72,48	72,35 72,39
o-Nitro-chlorbenzol-p-sulfonsaures Kalium	12,86	12,97 12,89
% Schwefel		
Thioharnstoff	42,09	42,13 42,19
Dithizon	12,51	12,59 12,54
Sulfanilsaures Natrium	13,87	13,80 13,85
o-Nitro-chlorbenzol-p-sulfonsaures Kalium	11,62	11,57 11,60

Wie schon erwähnt, ist es möglich, im Anschluß an die Schwefel- und Halogenbestimmung unter Umständen auch noch den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Dieses Verfahren befindet sich zur Zeit in Ausarbeitung und wird zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Schwefel- und Halogengehaltes organischer Substanzen mittels Magnesiumaufschlusses mit *einer* Einwaage beschrieben. Hierzu wird die organische Substanz durch Verglühen mit Magnesiumpulver in einem Röhrchen aufgeschlossen. Anschließend wird der Schwefelgehalt nach dem von *Zimmermann* angegebenen Destillationsverfahren jodometrisch und der Gehalt an Chlor oder Brom nach der Vorschrift von *Kainz* und *Resch* argentometrisch nach *Volhard* ermittelt.

Auf die Möglichkeit, mit dem gleichen Aufschlußverfahren auch noch den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen, wird hingewiesen.

Summary.

A description is given of a microprocedure for determining the sulfur and halogen content of organic materials in which the sample is decomposed by means of magnesium. Only one sample is needed. The organic substance is decomposed by ignition with magnesium powder in a small tube. The sulfur content is then determined iodometrically by the *Zimmermann* distillation procedure, and the chlorine or bromine is measured argentometrically by the *Kainz* and *Resch* modification of the *Volhard* method.

The possibility is pointed out of likewise determining the nitrogen content by the decomposition procedure.

Résumé.

On décrit un microprocédé pour le dosage du soufre et des halogènes contenus dans les matières organiques au moyen de la mise en solution avec le magnésium et sur une seule prise d'essai. Pour cela, la substance organique est désagrégée par chauffage en petit tube avec la poudre de magnésium. A la fin, la teneur en soufre est évaluée d'après *Zimmermann* iodométriquement après distillation et la teneur en chlore ou en brome, d'après le mémoire de *Kainz* et *Resch* argentométriquement en suivant la méthode de *Volhard*.

On discute sur la possibilité de doser aussi la teneur en azote d'après le même procédé de minéralisation.

Literatur.

¹ *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 218 (1940); Angew. Chem. **54**, 497 (1941); Chemie **55**, 245 (1942); **57**, 25 (1944).

² *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1953).

³ *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951).

⁴ *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).

⁵ *P. N. Fedoseev* und *N. P. Ivašova*, Ž. anal. Chim. **7**, 112 (1952) [russ.]; ref. in Z. analyt. Chem. **138**, 284 (1953).

⁶ *W. Schöniger*, Mikrochem. **34**, 209 (1949).

⁷ *H. Ballczo* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 1002 (1951).

⁸ *G. Bussmann*, Helv. Chim. Acta **33**, 1566 (1950).

National Chemical Laboratory of India, Poona 8.

Micro Determination of Active Hydrogen in Organic Compounds by Lithium-Aluminum Hydride.

By

D. Subba Rao, G. D. Shah, and V. S. Pansare.

With 1 Figure.

(Received August 5, 1953.)

Lithium-aluminum hydride was first prepared by *Finholt, Bond* and *Schlesinger*¹. They reported, besides its remarkable reducing property, its action on compounds containing active hydrogen like ammonia, amines, and water. Since then, lithium-aluminum hydride has been used to determine active hydrogen in alcohols, phenols, acids, enolisable ketones, amines, amides, etc.^{2,3,4,5}. Like *Grignard* reagents, it also reacts with reducible groups in organic compounds^{6,7,8}. *Hochstein*³ used lithium-aluminum hydride for the determination of active hydrogen and reducible groups with a modified *Soltys* apparatus⁹. *Lieb* and *Schöniger*⁵ used a *Soltys* apparatus and evolved a more convenient micro-method for the determination of active hydrogen with lithium-aluminum hydride. An electrometric titration method has been described by *Higuchi, Lintner*, and *Schleif*¹⁰.

An advantage in the use of lithium-aluminum hydride over methyl-magnesium iodide is that it reacts more vigorously, thus reducing the extent of competitive side reactions and steric effects³. The existence of inert solvents for lithium-aluminum hydride is one of the main reasons for its successful application. Diethylether, di-n-propyl ether, di-n-butyl ether, tetrahydrofurane and N-ethyl morpholine have been used by different workers^{2,3,5}.

The apparatus of *Soltys*, as used by *Lieb* and *Schöniger*⁵ is quite satisfactory. However, a few difficulties such as leakage or fouling of the three way stopcock³, errors due to blank determination, imperfect drying of the solvent, and lack of temperature control, have been encountered. This led us to investigate the possibility of using a simple

Roth apparatus¹¹ with some modifications in the procedure to achieve ease, accuracy, and simplicity.

A number of active hydrogen determinations have been carried out by the modified procedure, using *Roth's* apparatus and lithium-aluminum hydride in *n*-propyl ether and the results are reported in Table I.

Performance of the Determination.

The accurately weighed substance (3 to 5 mg) is placed at the bottom of the long limb *B* of the dry reaction vessel. About 30 mg of well-

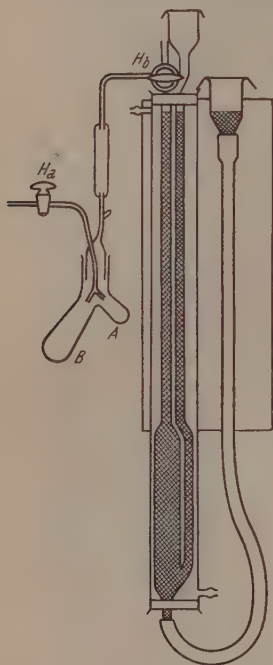


Fig. 1.

powdered lithium-aluminum hydride is placed in the short limb *A*, and about 1 ml of dry *n*-propyl ether is added. The reaction flask is attached to the apparatus as shown in the figure. Hydrogen, previously purified and dried, is passed through the reaction vessel for about 5 minutes while stop-cock *Hb* is open to the air. After closing the stop-cock *Ha*, the stop-cock *Hb* is so turned as to connect the system to the gas-burette. Now the reaction vessel is immersed in a water bath which is at the same temperature as that of the water circulating in the jacket surrounding the gas burette. Excess pressure, developed in the system due to the presence of moisture in the solvent and the surroundings, is released by sudden opening and closing of the stop-cock *Hb*. This operation is repeated at short intervals till no further increase of pressure in the system is observed for five minutes. After noting the temperature of the bath, the atmospheric pressure, and the height of the mercury column in the gas-buret, the water bath is removed and the lithium-aluminum hydride solution is transferred to the substance by tilting the reaction vessel through about 60 to 70 de-

grees. The reaction vessel is shaken well. The mercury bulb is lowered to reduce the excess pressure produced by the evolution of hydrogen and then the reaction vessel is again placed in the water bath. Having ascertained that no more hydrogen is evolved, the volume is read accurately after bringing the system to atmospheric pressure by adjusting the mercury levels at the same height.

It is clear that this method, besides being simpler, has the following advantages. No blank need be determined since solid lithium-aluminum

hydride is allowed to react with the traces of moisture in the solvent and a gas volume corresponding to the hydrogen thus evolved is allowed to escape before mixing the solution with the substance. Therefore, the traces of moisture that remain in the solvent and in the gas that fills the reaction flask, even after careful drying, do not interfere with the accuracy of the determination. Temperature control is an additional advantage. The possibility of errors due to leakage and fouling of the three-way stop-cock, often encountered in using the *Soltys* apparatus³, does not occur.

Table I.

No.	Substance	% of Active Hydrogen	
		Observed	Computed
1	Benzoic acid	0.80	0.82
2	Salicylic acid	1.48	1.45
3	Acetanilide	0.77	0.74
4	p-Toluidine	1.89	1.87
5	p-Anisidine	1.62	1.63
6	Phenyl acetic acid.....	0.75	0.74
7	β -Naphthol	0.71	0.69
8	Stearic acid.....	0.39	0.40
9	p-Chloro aniline	1.55	1.57
10	Aniline	2.20	2.15
11	Benzamide	1.63	1.65

Acknowledgment.

The authors wish to express their gratitude to Dr. *R. C. Shah* for his valuable advice and encouragement.

Summary.

Roth's apparatus for the micro determination of active hydrogen according to *Zerewitinoff* has been used to quantitatively estimate active hydrogen with the use of lithium-aluminum hydride. A suitable procedure has been evolved.

Zusammenfassung.

Die *Rothsche* Apparatur für die Mikrobestimmung nach *Zerewitinoff* wird für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes mit Lithiumaluminiumhydrid verwendet. Dadurch wird der störende Einfluß von im Lösungsmittel und im Apparat etwa vorhandenen Feuchtigkeitsspuren vermieden.

Résumé.

L'appareil de *Roth* pour le microdosage de l'hydrogène actif en accord avec *Zerewitinoff*, a été utilisé pour doser quantitativement l'hydrogène actif par emploi de l'hydrure de lithium-aluminium. Un procédé convenable a été mis au point.

Literature.

- ¹ *A. E. Finkholt, A. C. Bond Jr., and H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).*
- ² *J. A. Krynitsky, J. E. Johnson, and H. W. Carhardt, ibid. 70, 486 (1948).*
- ³ *F. A. Hochstein, ibid. 71, 305 (1949).*
- ⁴ *H. E. Zaugg and B. W. Horrom, Analyt. Chemistry 20, 1026 (1948).*
- ⁵ *H. Lieb and W. Schöninger, Mikrochem. 35, 400 (1950).*
- ⁶ *R. F. Nystrom and W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1197 (1947); 69, 2548 (1947); 70, 3738 (1948).*
- ⁷ *R. F. Nystrom, W. H. Yanko, and W. G. Brown, ibid. 70, 441 (1948).*
- ⁸ *F. A. Hochstein and W. G. Brown, ibid. 70, 3484 (1948).*
- ⁹ *A. Soltys, Mikrochem. 20, 107 (1936).*
- ¹⁰ *T. Higuchi, C. J. Lintner, and R. H. Schleif, Science 111, 63 (1950); Analyt. Chemistry 22, 534 (1950).*
- ¹¹ *H. Roth, Mikrochem. 11, 140 (1932). — H. Roth and E. B. Daw, Quantitative Organic Micro Analysis of Fritz Pregl, pp. 134-142. London: Churchill. 1945.*

Laboratorio da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro,
Brazil.

Detection of Primary, Secondary, and Tertiary Amines with Fused Potassium Thiocyanate.

By

F. Feigl and H. E. Feigl*.

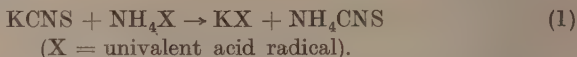
(Received October 19, 1953.)

During studies of the chemical reactions of fused potassium thiocyanate (m. p. 178°), it was observed that when the melt is brought into contact with solid ammonium salts of all kinds there is a vigorous evolution of hydrogen sulfide. This finding was confirmed with ammonium chloride, -nitrate, -sulfate, -oxalate, magnesium ammonium phosphate, and -arsenate. No record of this effect could be found in the literature. Perhaps it has been overlooked because considerable quantities of hydrogen sulfide are liberated when moist potassium thiocyanate is melted. If, however, potassium thiocyanate is dried at 110°C , and the dried product finely pulverized and then again heated for several hours at 110° , there is no evolution of hydrogen sulfide when the salt is fused and heated to $300\text{--}400^{\circ}$. However, the gas is immediately released when a solid ammonium salt is added. If the experiment is conducted in such fashion that a drop of ammonium chloride solution is taken to dryness in a micro test tube, and about 0.2 to 0.3 g of potassium thiocyanate added and the mixture then heated to $200\text{--}300^{\circ}$, it is possible to detect as little as 5 micrograms of ammonia through the blackening of lead acetate paper. Conversely, potassium thiocyanate can be detected by heating with ammonium chloride, and if the test is made in a micro test tube it is possible to attain a limit of detection as low as $10\text{ }\mu\text{g}$ potassium thiocyanate.

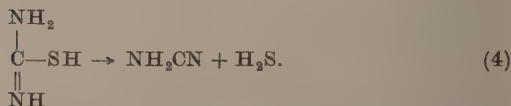
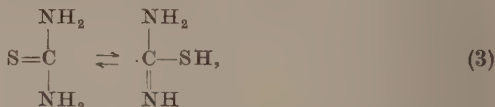
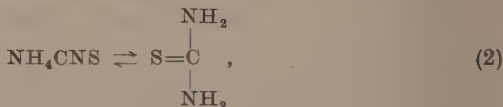
The explanation of this production of hydrogen sulfide requires the assumption of a primary reaction of solid ammonium salts with fused

* Present address: Chemical Institute, Cambridge University, Cambridge, England.

potassium thiocyanate (sodium thiocyanate reacts analogously) to produce ammonium thiocyanate:

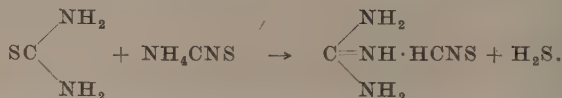


This topochemical reaction can obviously proceed to a considerable extent because the resulting ammonium thiocyanate (m. p. 148°) remains in the fused potassium thiocyanate with the result that the surface of the solid ammonium salt is constantly exposed for further reaction. The behavior of fused ammonium thiocyanate on heating, to produce guanidine thiocyanate, or carbon disulfide, and hydrogen sulfide, depending on the experimental conditions, has been studied by numerous workers¹. According to *Krall*² the following important partial processes should be assumed: transformation of ammonium thiocyanate into the isomeric thiourea (2), conversion of the latter into isothiurea (3), decomposition of the latter into hydrogen sulfide and cyanamide (4):



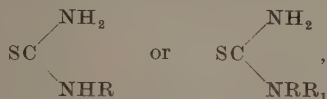
If it is assumed that the series of reactions (1)–(4) is responsible for the reaction of melted potassium thiocyanate on ammonium salts*, it is logical to expect that the same effect would be observed with inorganic and organic derivatives of ammonium salts. As a matter of fact, hydroxylamine salts and hydrazine salts act analogously to ammonium salts, but elementary sulfur is also formed. However, only hydrogen sulfide

* Another mode of reaction leading to hydrogen sulfide would be the formation of guanidine thiocyanate:

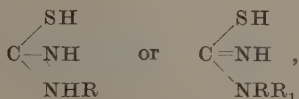


The participants requisite for this reaction are present in the ammonium thiocyanate melt.

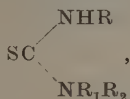
was observed when chlorides of primary, secondary and tertiary aliphatic and aromatic amines were tested*. In analogy to the behavior of ammonium chloride, chlorides of primary and secondary amines should initially produce thioureas of the general formula



which in their turn, after transformation into the corresponding isothiureas



would decompose into hydrogen sulfide and substituted cyanamides. With chlorides of tertiary amines, it would be necessary to consider the formation of substituted thioureas of the type



of which two molecules could react with loss of hydrogen sulfide.

It is noteworthy that the production of hydrogen sulfide is far less when chlorides of cyclic nitrogen bases come into contact with fused potassium thiocyanate as compared with noncyclic bases.

The fact that the reaction of salts of amines with fused potassium thiocyanate occurs almost instantaneously and also that the resulting hydrogen sulfide is easily detectible, can be used as the basis of a test for aliphatic and aromatic amines. A free base must be converted into its chloride before proceeding with the test. In this regard, it must be remembered that, when organic bases are evaporated with hydrochloric acid and the excess acid then expelled by heating to 110°, the chloride is not always stable but may be split into its components by this treatment. A pertinent instance is provided by α, α' -dipyridyl and hydrochloric acid, which leave no residue at all when their mixture is brought to 110°**.

The application of the test described here requires the absence of organic compounds which split off water when heated (carbohydrates, tannins, etc.), since such materials in amounts above 500 μg produce

* The reaction with fused potassium thiocyanate is not limited to chlorides, but sulfates, nitrates etc. also react. Water-insoluble benzidine sulfate and the adsorption compound of tungstic acid with benzidine behave similarly to benzidine hydrochloride.

** Unpublished observation.

hydrogen sulfide when melted with potassium thiocyanate. This is due to the fact that water, in the form of superheated steam, reacts:



Obviously, the absence of ammonium salts must also be assured. For these reasons, it is advisable when testing for amines to proceed from their solutions in chloroform, ether, etc.

Procedure: One drop of the solution of the amine in ether, chloroform, or other organic solvents, plus one drop of hydrochloric acid, is evaporated to dryness in a micro test tube at 110°C . The dry residue is mixed with an excess of well dried potassium thiocyanate and heated in an oil bath to about $200\text{--}250^\circ\text{C}$. A piece of filter paper moistened with a drop of a solution of lead acetate is held over the mouth of the test tube. The presence of amines is revealed by an almost immediate blackening of the paper.

Reagents:

1. Dilute hydrochloric acid (1:10).
2. Potassium thiocyanate (pulverized and dried at 110°).
3. 10% solution of lead acetate.

The sensitivity of the test is illustrated by the fact that the following quantities of amines gave a positive response:

15 μg ethylenediamine,	25 μg tetramethyldiaminodiphenyl-
50 μg aniline,	methane,
50 μg dimethylaniline,	15 μg benzidine,
50 μg nitrosodimethylaniline,	50 μg diphenylamine,
50 μg monomethylaniline,	50 μg histidine hydrochloride.
25 μg benzylamine,	

Faint reactions were given by 2000 μg of the cyclic nitrogen bases: 8-hydroxyquinoline, 6-nitroquinoline, α -naphthoquinoline, acridine, pyridine.

Acknowledgement.

We wish to acknowledge with thanks the support of the Conselho Nacional de Pesquisas in the prosecution of this study.

Summary.

Hydrogen sulfide is liberated when molten alkali thiocyanate reacts with ammonium salts or with salts of primary, secondary and tertiary aliphatic and aromatic amines. The mechanism of the topochemical reaction of ammonium salts is discussed. The reactivity of molten potassium thiocyanate permits the detection of organic bases. The application of the test in spot test analysis is described.

Zusammenfassung.

Wenn geschmolzenes Alkalithiocyanat mit Ammoniumsalzen oder Salzen von primären, sekundären oder tertiären, aliphatischen oder aromatischen Aminen reagiert, wird Schwefelwasserstoff gebildet. Der Mechanismus der topochemischen Reaktion von Ammoniumsalzen wird besprochen. Dieses Verhalten des geschmolzenen Kaliumthiocyanats gestattet den Nachweis organischer Basen. Die Anwendung des Nachweises in der Tüpfelanalyse wird beschrieben.

Résumé.

L'hydrogène sulfuré est libéré quand un thiocyanate alcalin fondu réagit sur les sels ammoniacaux ou sur les sels d'amines primaires, secondaires et tertiaires aliphatiques et aromatiques. On discute le mécanisme de la réaction topochimique des sels ammoniacaux. La réactivité du thiocyanate de potassium fondu permet la recherche des bases organiques. On décrit l'emploi du test pour la recherche à la touche.

Literature.

¹ Compare *W. Glud, K. Keller and W. Klempt, Z. angew. Chemie* **39**, 1071 (1926).

² *H. Krall, J. Chem. Soc. London* **103**, 1383 (1913).

Laboratorio da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro,
Brasilien.

Eine neue Tüpfelreaktion für Zinn mit Morin*.

Von

F. Feigl und V. Gentil.

(Eingelangt am 6. November 1953.)

Es ist bekannt, daß Morin in ammoniakalischer Lösung mit einer Reihe von Metallionen unter Bildung von gelbgrün fluoreszierenden Adsorptionsverbindungen reagiert¹. Von diesen sind nach den bisherigen Angaben lediglich die Aluminiumverbindung² und die Zirkonverbindung gegenüber Mineralsäuren resistent. Zum Unterschied von der Aluminium-Morinverbindung entsteht die fluoreszierende Zirkonverbindung, wie *Charlot*³ festgestellt hat, unmittelbar in stark saurer Lösung, was einen empfindlichen und spezifischen Nachweis von Zirkon ermöglicht.

Wir haben gefunden, daß Zinn(II)-, Zinn(IV)- und Antimon(III)-salze [nicht jedoch Antimon(V)salze] mit ammoniakalischer Morinlösung hellgelbe Niederschläge bilden, die gegenüber verd. Essigsäure resistent sind und eine intensive blaugrüne Fluoreszenz zeigen. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Zinn mit Morin zeigt sehr anschaulich folgender Versuch: Eine 1:500 000 verd. Lösung von Zinn(II)chlorid, mit Ammoniak versetzt, bleibt völlig klar und selbst in 100 ml und bei Erwärmung ist keinerlei Abscheidung von Zinnhydroxyd wahrnehmbar. Wird von dieser klaren ammoniakalischen Lösung bloß ein Tropfen auf Filtrierpapier gebracht, mit einer acetonigen Lösung von Morin angetüpfelt und das Papier in verd. Essigsäure eingelegt, so hinterbleibt auf dem Papier ein schwach blaugrün fluoreszierender Fleck. Es ist wahrscheinlich, daß es sich hierbei um die Bildung einer fluoreszierenden Adsorptionsverbindung von Zinnhydroxyd mit Morin handelt. Bei weniger verd. Lösungen von Zinnsalzen ist die Fluoreszenzreaktion sehr kräftig.

Zur analytischen Verwertung der Fluoreszenzreaktion von Zinnhydroxyd mit Morin ist es empfehlenswert, von einer Lösung von

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet!

Ammoniumthiostannat auszugehen. Diese Lösung wird erhalten, wenn die aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällten und mit verd. Säure gewaschenen Sulfide mit gelbem Ammoniumsulfid digeriert werden. Durch diese Behandlung werden, mit Ausnahme von Antimon und Zinn, sämtliche Metallionen entfernt, deren Hydroxyde fluoreszierende Adsorptionsverbindungen mit Morin bilden. Wird die gelbe sulfalkalische Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt, so erfolgt unter Entfärbung Oxydation des gesamten Schwefels zu Sulfat; etwa vorhandenes Antimon wird zur fünfwertigen Stufe oxydiert und zugleich mit Zinn als Hydroxyd abgeschieden*. Die Morinprobe kann mit einer Suspension der Hydroxyde unmittelbar ausgeführt werden, da Antimon(V)hydroxyd mit Morin nicht reagiert. Die bei diesem Verfahren aus MoS_4^{-2} , WS_4^{-2} , VS_3^{-1} und AsS_4^{-3} -Ionen entstehenden MoO_4^{-2} , WO_4^{-2} , VO_3^{-1} und AsO_4^{-3} -Ionen reagieren mit Morin nicht.

Arbeitsweise: Ein Tropfen der sauren Probelösung [frei von Aluminium, Antimon(III) und Zirkonium] wird auf Filterpapier gebracht, der Tüpfelfleck über Ammoniak gedämpft und hierauf mit einer acetonigen Morinlösung angetüpfelt. Das angetüpfelte Filtrierpapier wird für kurze Zeit in verd. Essigsäure gelegt und im UV-Licht (Quarzlampe) betrachtet. Bei Anwesenheit von Zinn hinterbleibt ein blaugrün fluoreszierender Tüpfelfleck.

Liegt eine sulfalkalische Lösung vor, so wird diese mit Wasserstoffperoxyd versetzt und ein Tropfen der Suspension oder, bei kleinen Zinnmengen und in Abwesenheit von Antimon, ein Tropfen der klaren Lösung auf Filterpapier gebracht. Das Antüpfeln mit Morin und die Behandlung mit Essigsäure ist die gleiche wie oben. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt $pD = 6,0$.

Reagenzien:

1. Ammoniak.
2. Wasserstoffperoxyd, 5%ig.
3. 0,02%ige Lösung von Morin in Aceton.
4. Mischung von 100 ml Äthanol und 5 ml Eisessig.

Über die Verwendung der Zinn-Morinreaktion zum eindeutigen Nachweis von Zinn in Mineralien und Legierungen ohne vorherige Fällung von Zinnsulfid wird in der nachfolgenden Abhandlung berichtet. Eines der dort beschriebenen Verfahren kann auch angewendet werden, wenn Zinn in saurer Lösung neben Metallionen nachgewiesen werden soll, die fluoreszierende Morinverbindungen bilden.

* Nach orientierenden Versuchen dürfte die Anwendung dieses Verfahrens zur gemeinsamen Abscheidung von Antimon und Zinn in Form der Hydroxyde in der qualitativen und quantitativen Metallanalyse von Interesse sein.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Zinn(II)- und Zinn(IV)hydroxyd bilden mit Morin eine gegen Essigsäure resistente blaugrün fluoreszierende Adsorptionsverbindung. Die Anwendung dieser Fluoreszenzreaktion in der Tüpfelanalyse wird beschrieben. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt $pD = 6,0$.

Bei Anwesenheit von Aluminium, Antimon(III) und Zirkon, deren Hydroxyde sich analog verhalten wie Zinnhydroxyd, muß zur Prüfung auf Zinn von einer sulfalkalischen Lösung ausgegangen werden.

Summary.

Tin(II) and tin(IV) hydroxydes form blue acetic acid resistant adsorption compounds with morine. These products fluoresce blue-green. The application of this fluorescence reaction in spot test analysis is described. The sensitivity of the reaction is $pD = 6.0$.

When aluminum, antimony(III) and zircon are present, whose hydroxydes behave analogously to tin hydroxyde, the test for tin must proceed from a sulfalkaline solution.

Résumé.

Les hydroxydes de Sn(II) et Sn(IV) forment avec le morin un composé d'adsorption fluorescent en vert-bleu et résistant vis-à-vis de l'acide acétique. L'emploi de cette réaction de fluorescence en analyse à la touche est décrit. La sensibilité de la réaction s'élève à $pD = 6,0$. En présence d'aluminium, antimoine-III et zirconium dont les hydroxydes se comportent comme celui d'étain, l'essai pour l'étain doit être effectué en solution sulfo-alkaline.

Literatur.

¹ F. J. Welcher, Organic Analytical Reagents, Vol. IV, S. 370. New York. 1948.

² F. Feigl, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3. Aufl. S. 142. New York. 1946.

³ G. Charlot, Analyt. Chim. Acta 1, 234 (1947).

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro,
Brasilien.

Nachweis von Zinn in Mineralien, Legierungen sowie in mit Zinnsalzen beschwerter Seide*.

Von

F. Feigl, V. Gentil und D. Goldstein.

(Eingelangt am 6. November 1953.)

Zur Prüfung von Mineralien und Legierungen auf einen etwaigen Zinngehalt durch die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Fluoreszenzreaktion mit Morin ist es vorteilhaft, vorerst das Zinn von Begleitstoffen abzutrennen. Eine bequeme Möglichkeit dazu bietet die leichte Überführbarkeit dieses Metalles in Zinn(IV)jodid, das in Benzol löslich ist. Liegt Zinn in saurer Lösung vor (z. B. nach Auflösung der Probe in konz. Schwefelsäure), dann genügt es, einen Überschuß von Kaliumjodid zuzusetzen und mit jodhaltigem Benzol auszuschütteln. Wird von der benzolischen Lösung, die Zinn(IV)jodid [und allenfalls auch Antimon(III)jodid¹] enthält, ein Tropfen auf Filterpapier gebracht und nach Verdunsten des Benzols mit Ammoniak, Natriumsulfit, Morin und Essigsäure behandelt, so hinterbleibt die blaugrün fluoreszierende Zinn-Morinverbindung als Tüpfelfleck. Dieses Verfahren, bei dem etwa anwesendes Antimon in gegen Morin indifferentes Antimon(V)hydroxyd übergeführt wird, ist bei allen zinnhaltigen Materialien anwendbar, die von konz. Schwefelsäure angegriffen werden. Legierungen können sehr schnell durch Erwärmen mit Jod aufgeschlossen werden; es entstehen dann die betreffenden Metalljodide und, im Falle des Vorliegens von Zinn, das benzollösliche Zinnjodid. Bei aluminiumhaltigen Verbindungen wird Aluminiumjodid gebildet, das gleichfalls in Benzol löslich ist und nach Verdunsten des Benzols die Morinreaktion zeigt. Diese Beeinträchtigung wird ausgeschaltet, wenn der von der benzolischen Jodlösung auf Filterpapier erzeugte Tüpfelfleck mit verd. Lauge behandelt wird. Das dadurch gebildete Aluminat und Alkalihypoiodit wandern

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet!

vom Tüpfelfleck kapillar ab, während Stannat vom Filterpapier vollständig adsorbiert wird und dann durch Morin nachgewiesen werden kann. Die nachfolgenden Arbeitsweisen I und II berücksichtigen die obigen Angaben und Effekte.

Arbeitsweise I (für Mineralien und Legierungen):

Kleine Mengen der möglichst fein zerkleinerten Probe (es genügen Milligramme) werden in einer Mikroeprouvette mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure etwa 1 Minute erwärmt, wobei vollständige Auflösung des Probematerials nicht notwendig ist. Nach dem Erkalten wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, eine Messerspitze Kaliumjodid zugesetzt und mit einer jodhaltigen Benzollösung ausgeschüttelt. Von der benzolischen Lösung wird ein Tropfen auf Filterpapier gebracht, das Benzol verdunsten gelassen und der Tüpfelfleck über Ammoniak gehalten. Hierauf wird nacheinander mit je 1 Tropfen einer Natriumsulfitlösung (zur Entfernung von freiem Jod) und einer Morinlösung angetüpfelt und eine halbe Minute in Essigsäure gebadet. Bei Anwesenheit von Zinn hinterbleibt ein im UV-Licht grünblau fluoreszierender Fleck.

Reagenzien:

1. Konz. Schwefelsäure.
2. Kaliumjodid (fest).
3. 5%ige Lösung von Jod in Benzol.
4. Konz. Ammoniak.
5. 5%ige wässrige Lösung von Natriumsulfit.
6. 0,05%ige Lösung von Morin in Aceton.
7. Essigsäure (1:1).

Arbeitsweise II (für Legierungen):

Wenige Milligramm der zerkleinerten Legierung werden in einer Mikroeprouvette mit zirka 0,5 g Jod vermengt, 1 bis 3 Minuten bis zum Schmelzen des Jods erhitzt und nach Abkühlen 0,5 ml Benzol zugesetzt. Von der benzolischen Lösung wird ein Tropfen auf Filtrierpapier gebracht, mit 1 oder 2 Tropfen verd. Lauge angetüpfelt und hierauf in Alkalihydroxyd gebadet. Das feuchte Filtrierpapier wird auf ein trockenes Filtrierpapier gelegt, der Tüpfelfleck mit Morinlösung angetüpfelt und das Papier eine halbe Minute in verd. Essigsäure eingelegt. Je nach dem Zinngehalt entsteht ein im UV-Licht mehr oder weniger blaugrün fluoreszierender Fleck.

Reagenzien:

1. Jod (fest).
2. Benzol.
3. Natriumhydroxyd, 0,5-n.
4. 0,05%ige Lösung von Morin in Aceton.
5. Essigsäure (1:1).

Arbeitsweise I wurde überprüft an folgenden Mineralien: Kassiterit (SnO_2) von Schlaggenwald; Stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) von Zinnwald und auch von Cornwall; Teallit (PbSnS_2) von Santa Rosa, Bolivien; Cyndrit ($\text{PbSn}_6\text{Sb}_2\text{S}_{21}$) von Poopó; Franckit ($\text{Pb}_3\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_{21}$ mit 1,1% Ge) von Poopó. Der Nachweis war positiv bei einem brasilianischen Columbit mit einem Gehalt von 0,2% Zinn.

In Legierungen folgender Zusammensetzung wurde nach den Arbeitsweisen I und II auf Zinn geprüft:

80% Pb,	12% Sb,	8% Sn,			
7% Pb,	75% Cu,	5% Al,	5% Ni,	3% Zn,	5% Sn
84% Pb,	15% Sb,	1% Sn			
70% Pb,	5% Bi,	15% Sb,	10% Sn		
5% Pb,	85% Cu,	5% Zn,	5% Sn		
55% Pb,	20% Bi,	12% Cd,	13% Sn		
95% Cu,	2% Zn,	3% Sn			

Die Zinn-Morinreaktion kann auch dazu verwendet werden, um reine Seide von mit Zinn(IV)salzen „beschwerter“ Seide zu unterscheiden. Es genügt hierzu, eine kleine Probe der Seide zu veraschen und die Asche nach Arbeitsweise I zu prüfen.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei Durchführung dieser Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Die Überführung von Zinn in benzollösliches Zinn(IV)jodid und die daran angeschlossene Fluoreszenzreaktion von Zinn(IV)hydroxyd und Morin gestatten den schnellen und eindeutigen Nachweis von Zinn in Mineralien, Legierungen und Seide.

Die Durchführung des Nachweises in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse wird beschrieben.

Summary.

The conversion of tin into the benzene soluble tin(IV)iodide and the subsequent fluorescence reaction of tin(IV)hydroxyde with morin permit the rapid and reliable detection of tin in minerals, alloys and silk.

The procedure of the test in spot technique is described.

Résumé.

La transformation de l'étain en iodure d'étain-IV soluble dans le benzène et la réaction de fluorescence que l'on peut en dériver entre l'hydroxyde d'étain-IV et le morin, permettent la recherche rapide et spécifique de l'étain dans les minéraux, les alliages et la soie. On décrit l'introduction de la recherche dans le mode opératoire de l'analyse à la touche.

Literatur.

- ¹ Ph. W. West and W. C. Hamilton, *Analyt. Chemistry* **24**, 1025 (1952).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der
Universität Graz.

Über eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Acetyl- und C-Methylgruppen*.

Von

W. Schöniger**, H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Oktober 1953.)

Zahlreiche Arbeiten der letzten Jahrzehnte befaßten sich mit der Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur quantitativen Bestimmung von Acetylgruppen bzw. C-ständigen Methylgruppen in organischen Verbindungen. Erst *Wiesenberger*¹ gelang es, eine allgemein brauchbare Methode der eindeutigen Ermittlung des Gehaltes an Acetylgruppen zu finden. Mit der von ihm angegebenen Apparatur kann man die bei der Verseifung bzw. Oxydation erhaltene Essigsäure so destillieren, daß nur diese und keine anderen Säuren im Destillat enthalten sind und so der Gehalt an Essigsäure mit *einer* Titration genau ermittelt werden kann.

Da die Anschaffungskosten des Apparates nach *Wiesenberger* ziemlich hoch sind, machten wir den Versuch, die Destillation der bei der Verseifung bzw. Chromsäureoxydation entstehenden Essigsäure mit dem in unserem Laboratorium zur mikroanalytischen Bestimmung des Stickstoffs nach *Kjeldahl* in Verwendung stehenden Apparat durchzuführen. Es konnten damit zwar nicht so exakte Ergebnisse erzielt werden wie mit dem Destillationsapparat nach *Wiesenberger*, dafür ließ sich aber die Destillationszeit von 30 bis 40 Minuten auf etwa 10 Minuten verkürzen. Man wird dieses Verfahren vor allem dann anwenden, wenn man sich über die Zahl der vorhandenen Acetyl- bzw. C-Methylgruppen orientieren will. Entgegen unseren Erwartungen zeigten die Versuche,

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet!

** Derzeitige Anschrift: Mikroanalytisches Laboratorium der chem.-pharmazeut. Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

daß wenige Milligramm Essigsäure noch in einer Menge von 100 ml Wasser mit genügender Genauigkeit zu erfassen sind, um eindeutige Angaben über die Zahl der Acetylgruppen machen zu können.

Beschreibung der Apparatur.

Als Destillationsgerät wird eine modifizierte Form des Kjeldahlapparates nach *Parnas-Wagner*² verwendet (Abb. 1). Dieser besteht aus einem 1 l fassenden Dampfentwickler, der durch einen Tauchsieder elektrisch geheizt wird. Mittels eines vorgeschalteten Regelwiderstandes wird die Stromstärke und damit auch die Dampfentwicklung geregelt und konstant gehalten. Der Kolben ist mit kurzen Gummischläuchen über einen Dreiweghahn mit dem Destillationsgefäß verbunden. Dieses ist von einem Mantelgefäß umgeben, in das der Dampf durch einen seitlichen Ansatz einströmt und das Destillationsgut vorwärmt. Dadurch wird eine allzu große Volumsvermehrung durch kondensierenden Wasserdampf vermieden. Das Mantelgefäß ist unten mit einem zweiten Ansatzrohr versehen, auf das ein Gummischlauch mit Quetschhahn aufgeschoben ist. Oben ist dem Destillationsgefäß ein Trichter mit Hahn zum Einbringen des Destillationsgutes aufgesetzt. Über einen Tropfenfänger ist die Verbindung zu einem Kühler hergestellt. Der oben erwähnte Dreiweghahn ist nicht unbedingt erforderlich. Er ermöglicht jedoch bei Serienanalysen rascheres Arbeiten. Ohne dessen Anwendung muß die Dampfentwicklung durch Ausschalten der elektrischen Heizung unterbrochen werden. Infolge Sinkens des Innendruckes im Dampfentwickler wird das Destillationsgut aus dem inneren Gefäß in das Mantelgefäß zurückgesaugt und kann von dort nach unten durch Öffnen des Quetschhahnes abgelassen werden.

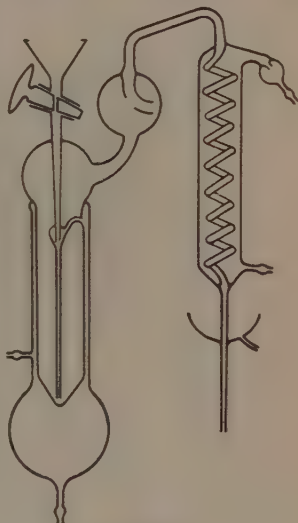


Abb. 1.

Versuche zur Ermittlung der optimalen Destillationsbedingungen.

Von diesen Untersuchungen geben wir nur die abschließenden Experimente an. Die elektrische Heizung des Dampfentwicklers wurde so eingestellt, daß innerhalb von 10 Minuten 100 ml Destillat erhalten wurden. Zunächst wurde der Blindwert bestimmt, der erhalten wird, wenn man 2 ml Schwefelsäure nach *Wenzel* — wie sie zur Verseifung von Acetyl-

verbindungen verwendet wird — mit kaltgesättigter Natriumsulfatlösung* auf 15 ml auffüllt und mit der angegebenen Geschwindigkeit der Wasserdampfdestillation unterwirft. Dieser Blindwert entsprach im Mittel 0,38 ml 0,01-n Lauge und wurde bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt. In der Tabelle 1 sind Werte zusammengestellt, die nach Destillation bekannter Mengen Essigsäure erhalten wurden. Die zu destillierende Flüssigkeit wurde vorher mit je 2 ml Schwefelsäure versetzt und mit kaltgesättigter Natriumsulfatlösung auf insgesamt 15 ml aufgefüllt.

Tabelle 1.

mg CH_3COOH gegeben	Verbrauch ml 0,01-n NaOH	mg CH_3COOH gefunden	Differenz mg
1,20	2,02	1,212	+ 0,012
1,80	3,02	1,812	+ 0,012
2,40	4,01	2,406	+ 0,006
3,00	5,01	3,006	+ 0,006
4,20	6,99	4,194	— 0,006
4,80	7,98	4,788	— 0,012

Der Einfluß der Zugabe von kaltgesättigter Natriumsulfatlösung zur Destillationsflüssigkeit auf die Geschwindigkeit der Überführung der Essigsäure wurde ebenfalls genauer studiert. Bekannte Mengen Essigsäure in der bei Acetylbestimmungen zu erwartenden Größenordnung wurden mit 2 ml Schwefelsäure versetzt, mit Wasser auf 15 ml aufgefüllt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Je 50 ml Destillat wurden aufgefangen und titriert, wobei selbstverständlich ein vorher ermittelter Blindwert bei der Berechnung berücksichtigt wurde (Tab. 2).

Wenn kaltgesättigte Natriumsulfatlösung zum Auffüllen des Destillationsgutes verwendet wurde, war bereits nach 10 Minuten sämtliche Essigsäure in das Destillat übergeführt (vgl. Tab. 3).

Durch Zugabe von kaltgesättigter Natriumsulfatlösung wird somit einerseits die Destillationszeit auf 10 Minuten verkürzt, andererseits das Volumen des Destillates um ein Drittel verringert, ein Vorteil, der für die Titration der Essigsäure mit 0,01-n Natronlauge wichtig ist.

Nachdem durch diese Modellversuche bewiesen war, daß es möglich ist, Essigsäure im modifizierten Destillationsapparat nach *Parnas-Wagner* mit Wasserdampf zu destillieren, wurden einige Bestimmungen von Acetylgruppen in Gemischen von Acetanilid und Phenacetin aus-

* *Conway* und *Downey*³ fanden bei der Mikrobestimmung von Essigsäure in biologischen Flüssigkeiten mit Mikrodiffusionsmethoden, daß durch Zugabe von Natriumsulfat die Tension der Essigsäure erhöht und somit die Destillationszeit verkürzt wird.

Tabelle 2.

Destillat Nr.	Verbrauch ml 0,01-n NaOH	mg CH ₃ COOH gefunden	% der ber. Menge	Ergebnis
2,00 ml 0,01-n CH ₃ COOH				
1.	1,62	0,972	81	1,200 mg Essigsäure gegeben
2.	0,29	0,174	14	1,206 mg gefunden
3.	0,10	0,060	5	+ 0,006 mg Differenz
5,00 ml 0,01-n CH ₃ COOH				
1.	4,47	2,682	89	3,000 mg Essigsäure gegeben
2.	0,39	0,234	8	3,012 mg gefunden
3.	0,16	0,096	3	+ 0,012 mg Differenz
10,00 ml 0,01-n CH ₃ COOH				
1.	8,10	4,860	81	6,000 mg Essigsäure gegeben
2.	1,65	0,990	16	6,012 mg gefunden
3.	0,27	0,162	3	+ 0,012 mg Differenz

Tabelle 3.

Destillat Nr.	Verbrauch ml 0,01-n NaOH	mg CH ₃ COOH gefunden	% der ber. Menge	Ergebnis
0,1 ml 0,2-n CH ₃ COOH				
1.	1,91	1,146	96	1,200 mg Essigsäure gegeben
2.	0,11	0,066	4	1,212 mg gefunden
3.	—	—	—	+ 0,012 mg Differenz
0,25 ml 0,2-n CH ₃ COOH				
1.	4,83	2,898	97	3,000 mg Essigsäure gegeben
2.	0,20	0,120	3	3,018 mg gefunden
3.	—	—	—	+ 0,018 mg Differenz
0,5 ml 0,2-n CH ₃ COOH				
1.	9,08	5,448	91	6,000 mg Essigsäure gegeben
2.	0,96	0,576	9	6,024 mg gefunden
3.	—	—	—	+ 0,024 mg Differenz

geführt, die die Brauchbarkeit der entwickelten Schnellbestimmung unter Beweis stellen. Die erzielte Genauigkeit kann als hinreichend zur Bestimmung der Zahl der vorhandenen Acetylgruppen bezeichnet werden.

Methodik.

Verseifung der Substanz.

Die Substanz wird wie üblich verseift, bzw. der Chromsäureoxydation unterworfen, wobei die von *Wiesenberger*¹ angegebenen Vorschriften zu beachten sind.

Tabelle 4.
Gemische von Acetanilid (A) und Phenacetin (P).

mg Substanz	Verbrauch ml 0,01-n NaOH	% CH ₃ COOH		Differenz %
		berechnet	gefunden	
3,353 A <u>3,786 P</u> 7,139	4,62	27,71	27,84	+ 0,13
2,000 A <u>5,696 P</u> 7,696				
5,515 A <u>1,822 P</u> 7,337				
1,458 A <u>4,634 P</u> 6,092	3,80	25,90	26,83	+ 0,93
3,935 A <u>3,282 P</u> 7,217				
3,069 A <u>4,974 P</u> 8,043				
3,231 A <u>2,218 P</u> 5,449	3,67	28,67	28,97	+ 0,30
3,161 A <u>3,748 P</u> 6,909				
1,609 A <u>3,169 P</u> 4,778				
6,932 A <u>2,477 P</u> 9,409	6,50	29,80	29,72	— 0,08
4,055 A <u>2,165 P</u> 6,220				
4,508 A <u>3,737 P</u> 8,245				
5,548 A <u>2,062 P</u> 7,610	5,30	29,74	29,96	+ 0,22

Destillation der Essigsäure.

Während der Verseifung wird durch den oben beschriebenen Apparat zwecks Reinigung Wasserdampf geleitet. Es ist vorteilhaft, während des Ausdämpfens kurzzeitig die Dampfentwicklung zu unterbrechen — der Dreiweghahn wird so gestellt, daß der Dampf zur Seite entweichen kann — und durch den entstehenden Unterdruck vom Kühlerende her dest. Wasser durch die Apparatur zu saugen. Nach Beendigung des Ausdämpfens wird das Destillationsgefäß mit ausgekochtem dest. Wasser in der Weise gewaschen, daß dieses bei geschlossenem Quetschhahn durch den Trichter in das Destillationsgefäß gegossen wird. Schließt man den Trichter, so wird das Waschwasser aus dem Destillationsgefäß sofort in das Mantelgefäß gesaugt. Man öffnet den Quetschhahn, damit das Waschwasser abfließt.

Nun wird bei offenem Quetschhahn die verseifte bzw. oxydierte Probe, in der sich bereits etwas kaltgesättigte Natriumsulfatlösung befindet, in das Destillationsgefäß eingebracht. Vor der erstmaligen Inbetriebnahme des Destillationsapparates wurde bereits eine Marke angebracht, um mit deren Hilfe das Volumen des Destillationsgutes mit kaltgesättigter Natriumsulfatlösung stets auf 15 ml auffüllen zu können. Ist dies geschehen, so wird der Trichter geschlossen. Man legt ein ausgedämpftes 250-ml-Kölbehen aus Jenaer Glas vor und setzt die Destillation in Gang. Sobald der erste Tropfen Kondensat aus dem Kühler tritt, wird die Zeit festgelegt und genau 10 Minuten destilliert. Die Dampfentwicklung ist vorher schon durch entsprechendes Einstellen des Regelwiderstandes der elektrischen Heizung so festgelegt, daß bei einer Destillationszeit von 10 Minuten stets 100 ml Destillat erhalten werden. Nach Ablauf der 10 Minuten wird das Kühlerende mit sehr wenig ausgekochtem dest. Wasser abgespült und die Destillation durch Umstellung des Dreiweghahnes unterbrochen. Während man das Kölbehen mit dem Destillat zur Seite stellt, wird die Apparatur sofort für die nächste Destillation gereinigt, indem bei noch geschlossenem Quetschhahn ausgekochtes dest. Wasser mehrere Male durch den Trichter in das Destillationsgefäß gegossen wird.

Titration der Essigsäure.

Zum Destillat werden — wie auch bei der Ermittlung des Faktors der Lauge — 6 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung gegeben und in rascher Tropfenfolge bis zum Auftreten des ersten rosa Farbtones titriert. Sodann wird zu der Flüssigkeit 1 ml 0,01-n Salzsäure gegeben und zur Austreibung der Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Vom Eintritt des deutlichen Siedens an wird noch 20 Sekunden lang gekocht. Diese Zeit reicht, wie *Wiesenberger*¹ und auch *Kainz*⁴ durch zahlreiche

Versuche bewiesen haben, vollkommen aus, um sämtliche gelöste Kohlensäure aus der Flüssigkeit zu entfernen, ohne daß Essigsäureverluste auftreten. Der von Kainz⁴ empfohlene Kühlfinger kann ebenfalls angewendet werden. Die noch heiße Lösung wird mit 0,01-n Natronlauge bis zum Auftreten der ersten, mindestens 30 Sekunden bestehen bleibenden Rosafärbung rücktitriert. Für die richtige Erkennung des Endpunktes der Titration ist es gerade bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator nicht unwichtig, welche Beleuchtung man verwendet. Außerdem spielt auch die Farbe des Hintergrundes, vor welchem man den Titrationsverlauf beobachtet, eine Rolle. Sämtliche Titrationsen werden daher, gleichgültig zu welcher Tageszeit, stets bei gleicher Beleuchtung und gleichem Hintergrund durchgeführt. Nach Abzug des Blindwertes erfolgt die Berechnung nach der Formel:

$$\% \text{ Acetylgehalt} = \frac{\text{ml } 0,01\text{-n NaOH} \cdot 0,4302 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

Bestimmung des Blindwertes.

Um einen möglichst geringen Blindwert zu erzielen, ist es wichtig, an die Reinheit aller Reagenzien und des dest. Wassers die höchsten Anforderungen zu stellen. Zur Ermittlung des Blindwertes führt man die Verseifung und die anschließende Destillation unter den gleichen Bedingungen durch, wie sie bei der Acetylbestimmung vorliegen, aber ohne Substanz.

Zusammenfassung.

Es wird eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung der bei der Verseifung von Acetylverbindungen bzw. bei der Oxydation C-methylierter Substanzen gebildeten Essigsäure beschrieben. Unter Verwendung eines modifizierten Mikro-Kjeldahl-Apparates nach *Parnas-Wagner* kann die Essigsäure quantitativ innerhalb von 10 Minuten mit Wasserdampf aus der verseiften bzw. oxydierten Probelösung abdestilliert werden. Sie wird dann im Destillat mit 0,01-n Natronlauge titriert. Die Abweichung der so erhaltenen Analysenwerte von den theoretisch berechneten beträgt maximal $\pm 1\%$.

Summary.

A rapid method is described for the quantitative determination of the acetic acid formed by the saponification of acetyl compounds or in the oxidation of C-methylated substances. By using the *Parnas-Wagner* modification of the micro *Kjeldahl* apparatus, the acetic acid can be quantitatively distilled off within 10 minutes with steam from the saponified or oxidized test solution. It is then titrated in the distillate with 0.1 N sodium hydroxide. The deviation of the results obtained from the theoretically calculated figures is $\pm 1\%$ at the maximum.

Résumé.

On décrit une méthode rapide pour le dosage de l'acide acétique formé par saponification des composés acétylés ou par oxydation des substances C-méthylées. Par emploi d'un appareil de micro-Kjeldahl modifié d'après *Parnas* et *Wagner*, l'acide acétique peut être éliminé quantitativement par distillation à l'aide de la vapeur d'eau en moins de 10 minutes à partir de la solution saponifiée ou oxydée. On titre alors l'acide dans le distillat avec de la lessive de soude 0,01 N; les écarts entre les valeurs calculées et mesurées se montent au maximum à $\pm 1\%$.

Literatur.

¹ *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **33**, 51 (1947); daselbst Literaturangaben über alle vorher veröffentlichten Methoden.

² *F. A. Hoppe-Seyler*, Mikrochem. **10**, 446 (1931/32); *J. K. Parnas* und *R. Wagner*, Biochem. Z. **125**, 253 (1921); *J. K. Parnas*, Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938).

³ *E. J. Conway* und *M. Downey*, Biochem. J. **47**, IV (1950).

⁴ *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 89 (1950).

Department of Chemistry, The University, Birmingham, 15. England.

The Microanalysis of Fluorine-Containing Organic Compounds.

III. The Determination of Chlorine, Bromine, and Iodine.

By

R. Belcher, Miss A. M. G. Macdonald and A. J. Nutten.

(Received October 22, 1953.)

In the preceding paper in this series¹, a micromethod was described for the determination of fluorine in organic compounds. The decomposition was effected by heating the compound at 600°–650° C with metallic sodium or potassium which converted the fluorine quantitatively to the fluoride ion. Since chlorine, bromine and iodine in fluorine-containing compounds are also quantitatively converted to the corresponding ions by the same treatment, this decomposition procedure has now been extended to the determination of these elements.

It remained to find the most suitable means of completing the determination. No attempt was made to apply gravimetric procedures as they were considered to be inconvenient for our purpose; accordingly, only titrimetric procedures were examined. Although potentiometric titration affords one of the best means of determining these three halide ions, the procedure was not examined, because we sought methods which could be applied without the use of specialised or expensive equipment.

The *Volhard* method has been used to determine chloride in the presence of fluoride on the macro and semimicro scale^{2,3,4} but we knew from previous experience that it would be too insensitive on the micro-scale. The *Mohr* method is even less suitable. Dichlorofluorescein has been used as indicator to determine chloride argentometrically in the presence of fluoride⁵ but this indicator, like most other adsorption indicators, is affected by moderate amounts of electrolyte. It was not suitable, therefore, for use under our conditions.

Although there are many other methods available for the titrimetric determination of halide ions, our choice had to be limited to methods

which were sufficiently sensitive for use on the micro-scale, and also because we hoped ultimately to apply any procedure we developed to the determination of all possible combinations of the four halogens.

The Determination of Iodine.

The method of *Leipert* is well-established for the determination of iodine in organic compounds after decomposition of the sample by burning in oxygen in a combustion tube, by treatment with sodium peroxide in a bomb, or by the *Carius* method. Chloride and bromide ions do not interfere, but it was not known how the method would behave in the presence of fluoride and cyanide ions (the latter are present in the bomb leachings when the compound contains nitrogen). A preliminary examination was made using standard solutions. Fluoride ions had no effect, but in the presence of cyanide, high results were obtained, probably because of the formation of cyanogen bromide which liberates iodine quantitatively from potassium iodide. The cyanide was readily removed, however, by boiling the solution or by an alternative method to which reference will be made later (p. 108). Some of the results obtained by this method are shown in Table I.

Table I*.

Compound	Iodine	
	Calc. %	Found %
<i>p</i> -Iodobenzoic acid + <i>m</i> -trifluoromethylbenzoic acid	51.2	50.9 51.5 50.7
<i>p</i> -Iodobenzoic acid + <i>m</i> -trifluoroazoxybenzene .	51.2	51.1 51.1 50.6
2-Nitro-5-iodobenzotrifluoride	40.0	40.4 40.3 39.8

* The results quoted in the Tables were obtained by successive analyses and were not specially selected.

The Determination of Bromine.

The hypochlorite oxidation method appeared to be the most promising for the determination of bromine being similar to the previous method in giving an amplified titre. The method was first proposed by *van der Meulen* and has been studied by several later investigators^{6,7}. Fairly

recently it has been applied to the determination of bromine in organic compounds after decomposition by the *Pregl* combustion and *Carius* methods. *White* and *Kilpatrick*⁷ stated that iodide was also converted quantitatively to iodate by this treatment.

We obtained quantitative conversion of bromide to bromate in the presence of fluoride and cyanide ions, using synthetic solutions. If cyanogen chloride were formed, it would not be expected to interfere, because it would be volatilised during the heating process. When the method was applied to the determination of bromine in organic compounds, satisfactory results were obtained. Some of these are included in Table II.

Table II.

Compound	Bromine	
	Calc. %	Found %
<i>o</i> -Bromobenzoic acid + <i>m</i> -trifluoromethylazoxybenzene	39.8	39.4 39.8
4-Amino-4'-fluorodiphenyl hydrobromide	29.8	29.6 29.3
2-Nitro-5-bromobenzotrifluoride	29.6	29.4 29.7
1,2-Dibromohexafluorocyclobutane	49.6	49.2 49.2

The Determination of Iodine and Bromine.

It was confirmed that under the above conditions iodide was quantitatively converted to iodate. When mixed solutions of bromide and iodide were oxidised, complete recoveries were obtained. When a further aliquot was treated by the *Leipert* procedure, the respective amounts of iodide and bromide could be calculated.

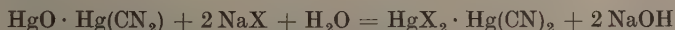
In the *Leipert* method, destruction of the excess of the oxidant (bromine) is effected with formic acid at room temperature. In the hypochlorite oxidation method, the excess is removed by sodium formate solution at elevated temperatures. It was hoped to use a single reagent for this purpose and formic acid was found to be as effective as sodium formate for the reduction of hypochlorite. When, however, formic acid was used to destroy hypochlorite in the presence of both iodate and bromate, the iodate was reduced at the elevated temperature used and the iodide thus formed then reduced the bromate. It was necessary, therefore, to use the two distinct reducing agents.

The Determination of Chlorine.

Although it is uncommon to encounter compounds containing more than one other halogen besides fluorine, it was intended at the outset of this investigation to develop methods which could, if necessary, be applied when all four halogens were present. Accordingly, in selecting a method for the determination of chloride, it was necessary that the method would also determine the total sum of chloride, bromide and iodide, so that in conjunction with the method for the simultaneous determination of bromide and iodide already mentioned, all three halogens could be determined. Fluorine would be determined on separate aliquots of the bomb leachings by the method described in our previous paper.

The first method examined was that of *Flaschka* and *Huditz*⁸ in which the precipitated silver halide is allowed to react with potassium nickel tetracyanide. The liberated nickel ions are then titrated with ethylenediamine tetraacetic acid, using Murexide as indicator. Although fairly satisfactory results were obtained, a more convenient method was sought in which filtration might be avoided.

The next method tried was that of *Vieböck*⁹ in which mercuric oxycyanide is allowed to react with halide ions (X) according to the following equation:



the liberated alkali being titrated with standard sulphuric acid. As far as chloride is concerned, this reaction only proceeds completely from left to right under favourable conditions; it is influenced by temperature, the volume of solution, the amount of chloride present and the amount of mercuric oxycyanide added. Under the conditions used by *Vieböck* – as a means of completing his wet combustion method for the determination of chlorine and bromine in organic compounds – these favourable conditions are readily attained, for the volume can be kept small and the amount of chloride is rarely more than 1.5 mg. The amount of mercuric oxycyanide he adds (10 ml of a saturated solution) is sufficient to force the reaction completely from left to right without causing undue dilution. Under such conditions, the effect of temperature within reasonable limits can be ignored. With bromide, however, the reaction goes to completion over much wider limits and *Ingram*¹⁰ has found that iodide behaves similarly. This is probably because the ionisation constants of mercuric bromide and particularly mercuric iodide, are considerably smaller than that of mercuric chloride.

Under our conditions it was necessary to take a larger volume of solution than that used by *Vieböck*, hence it became necessary to study the stoichiometry of the reaction under the conditions we proposed to

employ. Without detailing the results of these experiments, it may be said that

(I) the greater the dilution the less complete was the reaction,

(II) the greater the amount of chloride present the less complete was the reaction.

This could be partially overcome by adding more reagent, but the amount was limited because it also introduced a buffering effect. Using a final volume of 60 ml with 2.5 mg of chloride and 10 ml of mercuric oxycyanide solution, the reaction was virtually stoichiometric, but we required a method capable of application within wider limits.

Several methods of compensating for these effects were examined and finally the following simple procedure was devised.

After the addition of indicator and mercuric oxycyanide, the solution was titrated with 0.01 N sulphuric acid to a neutral shade. To a similar vessel was added exactly the same amount of 0.01 N sulphuric acid, mercuric oxycyanide solution and indicator. The volume was then made up with water to approximately that of the test solution. This solution was then titrated to the same shade of indicator as the test solution using 0.01 N sodium chloride solution. Clearly the amount of standard sodium chloride consumed is then equivalent to the chloride in the test solution.

This procedure has several advantages. It compensates for volume, temperature and amount of chloride present. Moreover, the mercuric oxycyanide reagent need not be neutralised exactly because equal amounts are added to the test and comparison solutions. It is not easy to neutralise mercuric oxycyanide solution because of its buffer effect, and this is a possible source of error when the original method is used.

There was no interference from fluoride up to about 10 mg; above this amount, the end-points were less sharp, possibly because of a buffering effect. This effect was considered to be of no consequence, since 10 mg of fluoride was far in excess of the amounts which would be present in an actual determination.

Bromide and iodide reacted quantitatively under the same conditions and the compensation titration was not necessary in either case as already stated. The method is not recommended for their individual determination because of the unfavourable equivalents involved.

When the mercuric oxycyanide method was applied to the determination of chlorine in organic compounds, high and erratic results were obtained. This was traced to the decomposition products of the ethanol used to destroy the excess of sodium in the bomb. Alternative organic solvents were tried without success. Finally, a new technique was devised for destroying the excess of sodium. Solid carbon dioxide was placed in the bomb cup, and water was slowly added until decomposition was

complete. In this way the sodium metal was rapidly and smoothly destroyed without introducing any interfering reagent. Potassium was likewise destroyed without difficulty. The carbon dioxide in the solution was readily eliminated by acidifying slightly and bringing the solution just to the boil.

This procedure enabled cyanide (which interfered in the titration) also to be removed by treatment with hydrogen peroxide, instead of using the controlled boiling procedure. In our previous paper¹ it was shown that hydrogen peroxide could not be used when ethanol was present because it oxidised the alcohol, and the products interfered in the fluoride determination.

Satisfactory results for chlorine were obtained with organic compounds using the foregoing procedure (Table III).

Table III.

Compound	Chlorine	
	Calc. %	Found %
<i>o</i> -Chlorobenzoic acid + <i>m</i> -trifluoromethylbenzoic acid	22.65	22.6 22.6 22.8
<i>m</i> -Chlorobenzotrifluoride	19.65	19.9
Difluorodiphenyltrichloroethane	33.9	33.6
<i>o</i> -Dichlorodecafluorocyclohexane*	21.3	21.3
Trichlorononafluorocyclohexane*	30.5	30.8
<i>o</i> -Fluorobenzotrichloride	49.9	49.7
α -Trifluoro- β -chloropropionamide	20.2	19.8

* Decomposed with potassium.

The Simultaneous Determination of Chlorine, Bromine and Iodine.

The above results presented the possibility of determining chlorine, bromine, and iodine simultaneously in organic compounds containing fluorine. (Indeed, by combining the method for the determination of fluorine described in the first paper of this series, it appeared likely that all combinations of the four halogens could be determined on a single sample.) Thus, the iodide could be determined on one aliquot of the solution from the fusion of the sample using the method of *Leipert*, and the total bromide and iodide on another aliquot by oxidation with sodium hypochlorite. From these data, the respective amounts of iodine

and bromine present and the total sulphuric acid equivalent of bromine and iodine could be calculated. The total chlorine, bromine and iodine could be determined by the method of *Vieböck* on a third aliquot, and, after deduction of the bromine and iodine equivalent, the chlorine could be determined by the back-titration procedure described earlier. (The fluorine could be determined on two further aliquots.)

This proposed method for the simultaneous determination of chlorine, bromine, and iodine, and combinations of the halogens gave satisfactory results when mixed standard halide solutions were examined. When a series of organic compounds containing fluorine and one of the other halogens was subjected to fusion in the bomb, and standard solutions of the halides not present were added, the results obtained were satisfactory, the errors being within those permitted in microanalysis (Table IV). The calculations involved are indicated by the following example:

A) *Bromine oxidation*: $\text{ml } 0.02 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0.4231 = \text{mg I.}$

B) *Sodium hypochlorite oxidation*: $\text{ml } 0.02 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{mg (Br + I).}$

$$(\text{B} - \text{A}) \times 0.26639 = \text{mg Br.}$$

C) *Sulphuric acid titre after adding mercuric oxycyanide*: $\text{Titre} = \text{Cl} + \text{Br} + \text{I.}$

Since $\text{B} = \text{Br} + \text{I}$ and has been amplified sixfold $\therefore (\text{C} - \text{B}/3) = \text{ml } 0.01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ due to Cl (N.B. The $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ used is 0.02 N). This amount of 0.01 N H_2SO_4 is then used in the compensation

Table IV.

Compound	mg Fluorine		mg Chlorine		mg Bromine		mg Iodine	
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
<i>m</i> -trifluoromethyl- benzoic acid			2.645	2.610	2.500	2.510	2.514	2.503
+ Cl^{1-} , Br^{1-} , I^{1-} . .	2.496	2.478	5.291	5.255	2.500	2.510	2.513	2.503
	2.340	2.300	2.645	2.646	5.000	4.995	2.513	2.503
	2.346	2.310	2.645	2.681	2.500	2.510	5.037	5.048
Trifluoroacetyl- <i>p</i> - chloroaniline								
+ Br^{1-} , I^{1-}	5.099	5.055	3.180	3.210	2.500	2.508	2.513	2.545
2-Nitro-5-Iodobenzo- trifluoride								
+ Cl^{1-} , Br^{1-}	2.644	2.676	2.645	2.681	2.500	2.537	5.877	5.853
8-Iodo-5-trifluoro- methylquinoline								
+ Cl^{1-} , Br^{1-}	1.733	1.699	2.645	2.610	2.500	2.512	3.860	3.850

titration and the amount of 0.01 N NaCl consumed is directly equivalent to the chlorine present

$$\text{ml } 0.01 \text{ NaCl} \times 0.3546 \equiv \text{mg Cl.}$$

D) Fluorine is determined by the method described previously, the calculation being independent of the three previous titrations.

In all the above cases, allowance is made for the aliquot taken in calculating the percentage of each element from the original weight taken. If only one or two halogens have to be determined, larger aliquots (say 20 ml for fluorine and 40 ml for the other halogens) can be used for the titrations, and in this case smaller samples can be taken. If convenient the aliquot may be weighed.

If a blank is necessary, a suitable amount of sucrose is placed in the bomb and put through the operational procedure.

Experimental.

1. Determination of Chlorine.

Solutions required.

Mercuric Oxycyanide Solution. 20 g of mercuric oxycyanide were shaken with 1 litre of distilled water and the solution was neutralised approximately with 0.01 N sulphuric acid using methyl red-methylene blue indicator and filtered into a brown glass bottle.

Indicator Solution. 0.125 g of methyl red was dissolved in 50 ml of 90% ethyl alcohol (solution A); 0.083 g of methylene blue was dissolved in 50 ml of 90% ethyl alcohol (solution B). Equal parts of solution A and B were mixed immediately before use.

Sodium Chloride Solution. 0.01 N.

Sulphuric Acid Solution. Approximately 0.01 N. (If bromine and iodine are to be determined the solution must be standardised.)

Procedure. Sufficient sample to give approximately 2.5–5 mg of chloride was placed in the bomb. Liquids were weighed in nickel capsules. Sodium metal (120 mg) was added (potassium for chlorofluorocarbons) and the bomb was sealed. Fusion was effected at 600°–650° C for 1–1¼ hours. After cooling, the underside of the lid of the bomb was washed and the washings were collected in a 100 ml beaker. The outside of the cup of the bomb was rinsed with distilled water, the washings being discarded, and the cup was placed upright in the beaker. The cup was packed with small lumps of solid carbon dioxide. After 1–2 minutes, distilled water was added dropwise at the rate of 1 drop every 20 seconds, more solid carbon dioxide being added if necessary. When the reaction was complete, the contents of the bomb-cup were stirred with a nickel rod and the cup was filled with distilled water. The cup was washed

inside and out with a fine jet of distilled water, and was removed from the beaker. The solution was transferred quantitatively to a 100-ml standard flask and the volume was adjusted with distilled water to 100 ml. The solution was then filtered through a Whatman No. 1 filter paper using dry apparatus.

An aliquot (20 ml) of the solution was measured into a 250-ml conical flask and indicator (10–12 drops) was added. The solution was acidified with 0.2 N nitric acid (M. A. R.) and was brought gently to the boil with occasional shaking to remove carbon dioxide. The flask was cooled in running water. The solution was neutralised with 0.01 N sodium hydroxide solution to the colour in a similar flask of an equal volume of water containing the same amount of indicator as the first flask. Mercuric oxycyanide solution (10 ml) was added to the first flask and the hydroxyl ions liberated were titrated with 0.01 N sulphuric acid until the colours of the solutions again matched. The amount of sulphuric acid used was added to the comparison flask along with mercuric oxycyanide (10 ml) and the solution was titrated with 0.01 N sodium chloride solution until the colour matched that of the solution in the first flask.

When the sample contained nitrogen, 100-volume M. A. R. hydrogen peroxide (1 ml) was added to the 20-ml aliquot. The solution was heated gently to boiling and the source of heat was immediately removed. A platinum catalyst was inserted and when all the hydrogen peroxide had been destroyed, indicator was added and the solution was acidified with nitric acid and boiled again to remove carbon dioxide. The titration was then completed as for compounds which did not contain nitrogen.

1 ml of 0.01 N sodium chloride $\equiv$ 0.3546 mg of chlorine.

2. Determination of Bromine.

Solutions Required.

Sodium Hypochlorite Solution. 5 per cent. 14–15 per cent bromine-free sodium hypochlorite solution (90 ml) was diluted to 250 ml with distilled water. If there is any doubt as to the strength of the solution it may be assayed by the method of *Haslam and Moses*⁶.

Potassium Dihydrogen Phosphate Solution. AnalaR potassium dihydrogen phosphate (24 g) was dissolved in distilled water and the volume was adjusted to 100 ml.

Sodium Formate Solution. Sodium hydroxide pellets (30 g) were dissolved in distilled water and 90 per cent formic acid solution (32 ml) was added slowly. The solution was diluted to 100 ml with distilled water.

Methyl Red Solution. Methyl red was dissolved in distilled water to give a saturated solution.

Ammonium Molybdate Solution. Ammonium molybdate (5 g) was dissolved in 100 ml of distilled water.

Sodium Thiosulphate Solution. 0.02 N.

Starch Solution. 0.5 per cent.

Procedure. The decomposition of the sample and the solution of the reaction products were carried out in the same way as in the determination of chlorine, except that 50–60 mg of sodium metal was used in the fusion.

An aliquot (20 ml) of the solution was measured into a 250-ml conical flask and was made neutral or just acid to methyl red with 2 N hydrochloric acid. Potassium dihydrogen phosphate solution (5 ml) was added and then sodium hypochlorite solution (5 ml). The flask was covered by a watchglass and was heated almost to boiling in 8–10 minutes. The flask was removed from the source of heat and the sides were washed down with a fine jet of distilled water. Sodium formate solution (5 ml) was added and the solution was allowed to cool to room temperature with frequent swirling. 9 N sulphuric acid (5 ml) was added and then ammonium molybdate solution (1 drop) and potassium iodide (0.5 g). The iodine liberated was titrated with 0.02 N sodium thiosulphate solution, 1 ml of starch indicator being added just before the end-point.

1 ml of 0.02 N sodium thiosulphate $\equiv$ 0.26639 mg of bromine.

3. Determination of Iodine.

Solutions Required.

Methyl Red Solution. Methyl red was dissolved in distilled water to give a saturated solution.

Bromine Solution. AnalaR bromine was dissolved in distilled water to give a saturated solution.

Sodium Thiosulphate Solution. 0.02 N.

Starch Solution. 0.5 per cent.

Procedure. The decomposition of the sample and the solution of the reaction products were carried out in the same way as in the determination of chlorine, except that 50–60 mg of sodium metal was used in the fusion.

An aliquot (20 ml) of the solution was measured into a 250-ml conical flask and was made just acid to methyl red with 2 N sulphuric or hydrochloric acid. Bromine solution (1 ml) was added and the flask was stoppered and allowed to stand for 5 minutes. 90 per cent formic acid solution was added dropwise to destroy the excess of bromine and the flask was shaken to remove any bromine from the vapour phase. The solution was tested with methyl red indicator to confirm that all the bromine had been removed. 2 N sulphuric acid (5 ml) was added and

then potassium iodide (0.2–0.3 g). The solution was titrated with 0.02 N sodium thiosulphate solution, 1 ml of starch indicator being added just before the end-point.

When the sample contained nitrogen, 100-volume M. A. R. hydrogen peroxide (1 ml) was added to the 20-ml aliquot and the solution was boiled. The removal of the excess of hydrogen peroxide was then carried out as described in the method for the determination of chlorine. The solution was then neutralised and the determination was completed as for compounds which did not contain nitrogen.

1 ml of 0.02 N sodium thiosulphate $\equiv$ 0.4231 mg of iodine.

4. Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine, and Iodine.

Procedure. The decomposition of the sample was carried out in the same way as in the determination of chlorine. Sufficient sample was taken to give 2.5–5 mg of each halide. As no compound was available containing all four halogens, those halides which were not present in the compound were added to the solution of the reaction products before diluting to 100 ml.

When the sample contained nitrogen, any halides not present in the solution were added and 100-volume M. A. R. hydrogen peroxide was added as before to destroy the cyanide formed. After removal of the excess of hydrogen peroxide, the solution was allowed to cool to room temperature and the volume was adjusted to 100 ml and filtered as before.

Two aliquots (each 5 or 10 ml) of the solution were taken for the determination of fluorine¹. The precautions described previously for compounds containing nitrogen were now unnecessary.

A third aliquot (20 ml) was taken for the determination of iodine. The solution was neutralised to methyl red with 2 N sulphuric acid and the titration of the iodide was completed as described in the determination of iodine.

A fourth aliquot (20 ml) was taken for the determination of bromine and iodine. The solution was neutralised to methyl red with 2 N hydrochloric acid and the titration of bromide and iodide was completed as described in the determination of bromine. The amount of bromine present was calculated by deducting the sodium thiosulphate titre of the third aliquot from the sodium thiosulphate titre of the fourth aliquot.

A fifth aliquot (20 ml) was taken for the determination of chlorine, bromine and iodine. Methyl red-methylene blue indicator (10–12 drops) was added. The solution was neutralised, mercuric oxycyanide (10 ml) was added and the determination of the 3 halides was completed by titration with 0.01 N sulphuric acid to the colour in a comparison flask.

The amounts of bromine and iodine present were converted to their equivalents in terms of 0.01 N sulphuric acid. The volume of 0.01 N sulphuric acid equivalent to the amount of bromine and iodine present was deducted from the volume of sulphuric acid required by the fifth aliquot. This gave the volume of 0.01 N sulphuric acid equivalent to the amount of chlorine present. This volume of sulphuric acid was measured into the 250-ml comparison flask. Mercuric oxyecyanide (10 ml) was added and the solution was titrated with 0.01 N sodium chloride solution to the colour of the first solution.

Summary.

Methods are described for the micro determination of chlorine, bromine, and iodine in organic compounds containing fluorine. The sample is heated with sodium in a nickel bomb, and the chloride ion produced is determined titrimetrically by a modified procedure involving the use of mercuric oxyecyanide. Bromide is determined titrimetrically after oxidation to bromate with sodium hypochlorite; iodide is also determined by an amplified procedure after oxidation to iodate with bromine.

The method has been extended to the simultaneous determination of chlorine, bromine, and iodine when present in organic compounds containing fluorine. All four halogens, and all possible combinations of halogens, can be determined in one compound after a single fusion.

Zusammenfassung.

Es werden Methoden zur Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in fluorhaltigen organischen Substanzen beschrieben. Die Probe wird in einer Nickelbombe mit Natrium erhitzt. Das hierbei entstehende Chlorid wird mit Quecksilberoxyecyanid nach einem modifizierten Verfahren titriert. Das Bromid wird nach Oxydation zu Bromat mit Natriumhypochlorit titriert. Das Jodid wird mit Brom zu Jodat oxydiert. Nach Zugabe von Jodid wird die sechsfache Jodmenge mit Thiosulfat bestimmt.

Das Verfahren wurde für die gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in fluorhaltigen organischen Substanzen erweitert. Alle vier Halogene können somit unabhängig von ihrem gegenseitigen Verhältnis in einer Verbindung nebeneinander in einer Einwaage bestimmt werden.

Résumé.

Des méthodes sont décrites pour le microdosage du chlore, du brome, de l'iode dans les composés organiques contenant du fluor. L'échantillon est chauffé avec du sodium dans une bombe de nickel et l'ion chlorhydrique produit est déterminé titrimétriquement par une méthode modifiée mettant en jeu l'emploi d'oxyecyanure mercurique. Le brome est dosé volumétriquement après oxydation en bromate avec l'hypochlorite de sodium. L'iode est déterminé également par une méthode amplifiée après oxydation en iodate par le brome.

La méthode a été étendue au dosage simultané du chlore, du brome, de l'iode quand ils sont présents dans des composés organiques contenant du fluor. Les 4 halogènes et toutes les combinaisons possibles d'halogènes peuvent être déterminées sur un seul composé après une simple fusion.

References.

- ¹ R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark and A. M. G. Macdonald, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 283.
- ² D. M. Hubbard and A. L. Henne, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1078 (1934).
- ³ P. J. Elving and W. B. Ligett, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **14**, 449 (1942).
- ⁴ R. H. Kimball and L. E. Tufts, *ibid.* **19**, 150 (1947).
- ⁵ W. K. R. Musgrave and F. J. Smith, *J. Chem. Soc. London* **1949**, 3026.
- ⁶ H. van der Meulen, *Chem. Weekbl.* **28**, 238 (1931). J. H. Haslam and G. Moses, *Analyst* **75**, 343 (1950).
- ⁷ L. M. White and M. D. Kilpatrick, *Analyt. Chemistry* **22**, 1049 (1950).
- ⁸ H. Flaschka and F. Huditz, *Z. analyt. Chem.* **137**, 105 (1952).
- ⁹ F. Vieböck, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 496 (1932).
- ¹⁰ G. Ingram, *Analyst* **69**, 265 (1944).

Die Präzisions-Wägebipette nach Pregl zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten*.

Von

A. Haack und Gertrude Wieser, Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Oktober 1953.)

Die von Pregl erstmalig zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Harn verwendeten Präzisions-Wägebipetten^{1,2,3} wurden im Lauf der Jahre verschiedentlich verbessert und können heute mit Recht als einfachstes und genauestes Gerät zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes angesehen werden. Es wurden jedoch öfters Bedenken geäußert, daß bei einem beiderseitig offenen, pipettenförmigen Gerät doch so viel Flüssigkeit verdunste, daß es für eine genaue Wägung unbrauchbar sei. Diese und andere Fragen, wie etwa die nach Änderung des Meniskus bei Temperaturdifferenzen, sollten durch unsere nachstehend beschriebenen Versuche geklärt werden.

Diese erstreckten sich begreiflicherweise auf eine längere Zeit, da die extremsten Bedingungen, wie z. B. heiße Tage, abgewartet werden mußten. Von jeder der drei Sorten Wägebipetten mit einem ungefähren Inhalt von 0,15, 0,5 und 1,0 ml wurden je zwei Stück für diese langwierigen Untersuchungen ausgewählt. Die Wägebipette letzter Bauart (Abb. 1) besteht aus dem zylindrischen Pipettenkörper, der unten ein zirka 35 mm langes Rohr trägt, das zu einer sehr engen, starkwandigen Spitze ausgezogen ist. Oberhalb des Körpers ist eine zirka 15 mm lange weißbelegte Kapillare angesetzt, auf der sich eine 10-mm-Teilung befindet. Die mittlere Marke gilt als Nullmarke. Dieses Kapillarstück setzt sich in ein Rohr von 3,5 mm Durchmesser und einer Länge von 70 mm fort. Von einer größeren Herstellungsserie** wurden jene Pipetten ausgewählt, die die engsten und die weitesten Spitzen hatten. Diese Pipetten wurden dann für unsere Versuche verwendet.



Abb. 1.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. Adolj Franke zum 80. Geburtstag gewidmet!

** Hersteller: Paul Haack, Wien, IX., Garellogasse 4.

Pregl setzte seinerzeit verschiedene Bedingungen für die Herstellung dieser Geräte fest. Die ausgezogene Spitze und die obere Kapillare sollen möglichst eng sein, um die Verdunstung tunlichst zu verhindern. Außerdem soll der Durchmesser so eng gehalten sein, daß diese Pipetten in gefülltem Zustand senkrecht gehalten und getragen werden können, ohne auszufließen. Anderseits darf aber der Innendurchmesser auch wieder nicht zu klein sein, so daß die Entleerung verhältnismäßig rasch möglich ist. Die äußere Form und die Ansatzrohre sollen so gestaltet sein, daß das Reinigen und Abwischen nicht erschwert wird. Das Leergewicht der Pipette darf nicht übermäßig groß sein, um besonders bei der kleinen Sorte von 0,15 ml Inhalt das Leergewicht nicht in ein zu ungünstiges Verhältnis zum Gesamtgewicht zu bringen. Eine gewisse Festigkeit soll aber dennoch gewahrt bleiben.

Zur Feststellung der Verdunstung wurden die Pipetten bis zum obersten Teilungsstrich mit dest. Wasser vorsichtig gefüllt und dann auf ein Ablagegestell waagrecht neben ein Thermometer gelegt, dessen Skala von 10 bis 30° C reichte und in Zehntelgrade geteilt war. Zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Ablesungen zeigten unerwarteterweise, daß diejenigen Pipetten, die weite Innendurchmesser an der Spitze aufweisen, weniger Wasser verdunsten lassen als jene mit engem Innendurchmesser an der Spitze. Bei letzteren bleibt die Spitze ständig mit Flüssigkeit gefüllt, der Meniskus in der oberen Kapillare geht aber zurück. In der weiteren Spitze bildet sich ein nach innen gewölbter Luftpolder, ohne daß der Meniskus in der oberen Kapillare seine Stellung verändert. Zur Ablesung muß eine solche Pipette zuerst senkrecht gehalten werden, wobei dann der Meniskus nach abwärts gleitet.

Durch das lange obere Ansatzrohr kann nicht viel verdunsten, die Hauptmenge verdunstet an der Spitze. Die enge, innen mit Flüssigkeit gefüllte Kapillarspitze wirkt durch die vorbeistreichende Luft als Injektor. Bei der weiten Spitze bildet jedoch die mit Wasserdampf gesättigte Luftblase einen Schutz gegen weitere Verdampfung. Der Unterschied ist beträchtlich und beträgt ungefähr 100%. Die Versuchsdauer betrug etwa 8 Stunden, die Temperatur an heißen und windigen Tagen 23 bis 25° C. Die verdunstete Wassermenge war bei allen drei erwähnten Pipettengrößen ungefähr gleich groß. Die zwischen 10 und 18 Uhr, also zur heißesten Tageszeit, durchschnittlich pro Stunde beobachtete Verschiebung des Meniskus in der oberen Kapillare betrug bei enger Spitze

für die 0,15-ml-Pipette ... zirka 1,4 mm,

für die 0,5-ml-Pipette ... zirka 1,3 mm,

für die 1,0-ml-Pipette ... zirka 1,3 mm.

Dagegen wurden bei Pipetten mit weiter Spitze folgende Meniskus-Verschiebungen beobachtet:

für die 0,15-ml-Pipette ... zirka 0,68 mm,

für die 0,5-ml-Pipette ... zirka 0,57 mm,

für die 1,0-ml-Pipette ... zirka 0,62 mm.

Da 1 mm der Teilung an der oberen Kapillare einem Volumen von 0,0002 ml entspricht, ergeben sich folgende Verdunstungsmengen pro Stunde:

1,0-ml-Pipette mit enger Spitze ... 0,00026 ml,

1,0-ml-Pipette mit weiter Spitze ... 0,000124 ml.

Weiters wurde die Verdunstungsmenge bei zwei Pipetten verschiedenen Inhalts, aber genau gleichen Innendurchmessers der Spitze innerhalb der gleichen Zeit kontrolliert. Es ergab sich, daß in 7,5 Stunden bei der Pipette mit 1,0 ml Inhalt der Meniskus in der oberen Kapillare um 10,8 mm, bei der Pipette mit 0,15 ml Inhalt um 10,6 mm zurückging. Daraus ergibt sich eindeutig die Abhängigkeit der verdunsteten Flüssigkeitsmenge von dem Innendurchmesser der Pipettenspitze.

Zwangsläufig ergab sich die Frage, wie auch die beobachtete geringe Verdunstung an der Spitze der Wägepipetten verhindert werden könnte. Aufgeschliffene Kappen am oberen und unteren Ende der Pipette kommen nicht in Betracht, da beim Aufstecken solcher Schliffkappen unweigerlich eine Meniskusverschiebung eintritt. Bei den *Pregl'schen* Absorptionsapparaten⁴ für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ist die Gewichtskonstanz durch Verengungen und Vorkammern in genialer Weise gewährleistet. Diese Vorrichtung bewährte sich auch in unserem Fall aufs beste. Schiebt man nämlich ein Aufsatzröhrchen, wie es in der Abb. 2 wiedergegeben ist, mit einem kurzen Schlauchstück auf die Pipettenspitze auf, so wird die Verdunstungsmenge auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der oben angeführten Werte vermindert. Außerdem besteht dann auch keinerlei Unterschied mehr zwischen der Verdunstung aus engen oder weiten Spitzen. Wie unsere Versuche ergaben, beträgt die pro Stunde verdunstete Wassermenge aus einer 1-ml-Pipette mit enger Spitze 0,00006 ml, mit weiter Spitze 0,000054 ml. Diese Werte geben den Durchschnitt 24stündiger Beobachtung wieder. Mit den gleichen Pipetten ohne Aufsatzröhrchen ließ sich die Beobachtung nur auf 8 Stunden ausdehnen, da nach dieser Zeit der Flüssigkeitsmeniskus das Ende der Millimeterteilung erreicht hatte. Die Versuche mit dem Aufsatzröhrchen konnten dagegen bis zu 24 Stunden ausgedehnt werden, ohne daß Gefahr bestand, die Ablesung

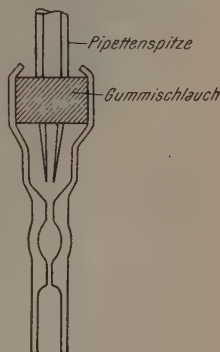


Abb. 2.

nicht mehr vornehmen zu können, wiewohl während der Nachtstunden die Raumtemperatur absank und dadurch Volumsverminderung des Pipetteninhalts verursacht wurde. Die folgende Tabelle gibt die in einer Versuchsreihe mit vier Pipetten abgelesenen Werte wieder; hierbei wurden durchwegs Aufsatzröhrchen verwendet.

Pipette Nr.	Stand des Meniskus				Raumtemperatur °C
	965	969	1068	1006	
Innendurchmesser der Spitze	eng	weit	eng	weit	
29. Juli, 14.30 Uhr	+ 5,0		+ 4,7		24,2
18.30 „	+ 3,8		+ 3,0		24,0
30. Juli, 14.30 „	— 0,8		— 2,5		24,2
30. Juli, 15.00 „		+ 5,0		+ 5,0	24,3
18.00 „		+ 4,0		+ 3,6	23,0
19.00 „		+ 3,7		+ 3,4	22,7
31. Juli, 7.30 „		+ 0,6		— 1,0	20,5
12.30 „		0,0		— 1,3	21,4
15.30 „		— 0,3		— 1,5	22,1

Die bei der Pipette Nr. 969 innerhalb 24,5 Stunden beobachtete Meniskusverschiebung beträgt also insgesamt 5,3 mm, entsprechend einer Volumsverminderung von 0,00106 ml.

Bei weiteren Versuchen brachten wir gefüllte Pipetten in einen Raum, dessen Temperatur gegenüber dem Arbeitsraum um 4 bis 5° geringer war. Die dadurch verursachte Volumkontraktion zeigte sich nach etwa 1 Stunde bei der Pipette mit enger Spitze an der oberen Kapillare mit Millimeterteilung, bei weiter Spitze konnte die Volumenverminderung an der Spitze wahrgenommen werden. Diese Pipetten mußten zur Ablesung erst senkrecht gestellt werden. Die Verschiebung des Meniskus betrug 4,5 mm bei der Pipette Nr. 1006 (Inhalt 1,0 ml) und entspricht dem theoretischen Wert für die Temperaturniedrigung von 4° C.

Es hat daher als Regel zu gelten, daß die Pipetten vor jeder Wägung bzw. Ablesung senkrecht mit der Spitze nach abwärts zu halten sind. Findet das oben erwähnte Aufsatzröhrchen zur Verhinderung etwaiger Verdunstung Anwendung, so läßt sich jede Berührung der Pipette selbst vermeiden, da alle Manipulationen mit der linken Hand am Aufsatzröhrchen vorgenommen werden können. Dadurch wird auch die Wartezeit für den Temperatúrausgleich vor dem Wägen in vorteilhafter Weise verkürzt. Die Einstellung des Meniskus genau auf die Nullmarke ist überflüssig, da auf dem beigegebenen Prüfschein die für jeden Teilstrich an der oberen Kapillare anzuwendende Volumenkorrektur angegeben ist.

Auch wenn keine Mikrowaage zur Verfügung steht, können die Präzisions-Wägepipetten verwendet werden, da auch mit einer analytischen

Waage Zehntelmilligramme mit einer für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes hinreichenden Genauigkeit abgelesen werden können. Es empfiehlt sich freilich, in einem solchen Fall eine 1-ml-Pipette zu verwenden. Die hierfür nötige Flüssigkeitsmenge ist immer noch geringer als bei anderen Methoden der Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Zusammenfassung.

Die Eignung der Präzisions-Wägepipette nach *Pregl* zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten wurde überprüft. Es wurde festgestellt, daß bei nicht zu engen Ausflußspitzen die Verdunstung besser hintangehalten wird. Diese läßt sich jedoch praktisch vollständig vermeiden, wenn man an die Pipettenspitze mittels eines kurzen Gummischlauches ein mehrfach kapillar verengtes Aufsatzröhrchen schließt. Auf Grund ihrer mehrfachen Vorteile erweist sich die Präzisions-Wägepipette als derzeit einfachstes und genauestes Gerät zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten.

Summary.

A test was made, to determine the suitability of the *Pregl* weighing pipette for the determination of the specific gravity of liquids. It was found that the evaporation was checked better when the discharge tips were not too narrow. This can be prevented almost entirely if a narrow tube provided with several capillaries is fastened to the tip by means of short rubber tubing. By virtue of several advantages, the precision weighing pipette is the simplest and most accurate apparatus now available for determining density of liquids.

Résumé.

La qualification de la pipette de précision de *Pregl* pour la détermination du poids spécifique des liquides a été contrôlée. On a établi qu'avec des pointes d'écoulement pas trop étroites, l'évaporation était mieux empêchée. Celle-ci se laisse pratiquement éliminer complètement quand on réunit la pointe de la pipette à l'aide d'un caoutchouc court à un petit tube capillaire étranglé supplémentaire. Sur la base de ses avantages multiples, la pipette de précision paraît être à l'heure actuelle le dispositif le plus simple et le plus précis pour la mesure de la densité des liquides.

Literatur.

¹ *F. Pregl*, *Wt. klin. Wschr.* **38**, 663 (1925).

² *F. Rappaport*, *Mikrochemie des Blutes*. S. 1. Wien: E. Haim & Co. 1935.

³ *F. Pregl*, *Die quantitative organische Mikroanalyse*. 6. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*. S. 308. Wien: Springer-Verlag. 1949.

⁴ *F. Pregl*, *l. c.* S. 30.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien und dem Chemischen
Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

Photometrische Bestimmung von Zink mittels Indo-oxins.

Von

Oskar Svoboda und Wilhelm Prodingner.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. Oktober 1953.)

Allgemeine Ergebnisse und Grundlagen.

Nach Berg und Becker¹ gibt Indo-oxin, Chinolinchinon-(5,8)-[8-oxy-chinoly-5-imid]-(5), mit einer Reihe von Metallionen typische Innerkomplexsalze, die durch niedrige Erfassungsgrenzen charakterisiert sind; so besitzt z. B. die Reaktion mit Zink die Empfindlichkeit $pD = 5,6$. Bei Versuchen, die Indo-oxinate zu mikrogravimetrischen Bestimmungen heranzuziehen², machten wir die Beobachtung, daß die Abscheidung z. B. des Zink-Indo-oxinats besonders in der Kälte erst nach längerem Stehen eintritt. Es mußte also möglich sein, diesen Komplex zumindest einige Zeit in Lösung zu halten und durch eine photometrische Messung quantitativ zu bestimmen.

Da sowohl die Bildung der Komplexe wie auch die Farbe der Reagenslösung (Indo-oxin besitzt Indikatoreigenschaften) vom pH -Wert abhängig ist, mußte vorerst der optimale pH -Wert ermittelt werden. Es ergab sich aber, daß dieser Wert (7,54) nicht bei allen Konzentrationen eingehalten werden kann, da bei Mengen von $100 \mu g \text{ Zn/ml}$ so viel Indo-oxinat gebildet wird, daß die Extinktionswerte über 1 ansteigen. Durch Änderung des pH -Wertes gelingt es, diese Unzukömmlichkeit auszuschalten. Von dem Einfluß der Eigenfarbe des Reagens kann man sich durch Anwendung geeigneter Lichtfilter ziemlich unabhängig machen. Die Anpassung der Farbreaktion an die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse ist durch Änderung des pH -Wertes und des Reagenszusatzes weitgehend möglich.

Bei einem definierten pH -Wert und unter Anwendung einer bestimmten Reagensmenge ist zwar der Konzentrationsbereich von $100 \mu g \text{ Zn/ml}$ bis

0,1 μg Zn/ml ohne weiteres zu erfassen, doch verläuft die Extinktionskurve nicht durchwegs linear und weist außerdem in bestimmten Anteilen dieses Bereiches nur eine geringe Steigung auf. Zweckmäßig unterteilt man daher das erfaßbare Konzentrationsgebiet in drei Teile, die je eine Zehnerpotenz der Zinkkonzentration umfassen.

Im Bereich von 100 μg Zn/ml bis 10 μg Zn/ml sind die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz besonders ab etwa 70 μg Zn/ml sehr erheblich. Die Extinktionswerte liegen in einigen Fällen über 1,1. Auch durch Änderung des p_{H} -Wertes läßt sich keine Verbesserung erreichen, da die Indo-oxinatbildung bei $p_{\text{H}} = 2,8$ praktisch aufhört, bei $p_{\text{H}} = 3,8$ aber schon Werte von $E > 1$ auftreten. Im p_{H} -Bereich zwischen 2,8 und 3,8 sind die Kurven infolge ihres unstetigen Verlaufes zu Messungen kaum geeignet. Arbeitet man jedoch bei $p_{\text{H}} = 3,95$, so ergibt sich eine Kurve, die zwar keinen durchgehend linearen Verlauf aufweist, deren Steigung im gekrümmten Teil aber so groß ist, daß ein Aufsuchen von Meßwerten ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Im Bereich von 10 μg Zn/ml bis 1 μg Zn/ml liegen nun ganz andere Verhältnisse vor. Vor allem ist weder die Reagensmenge noch die Wahl des p_{H} -Wertes durch so enge Grenzen beschränkt. Besonders auffallend ist hier die Abhängigkeit der Extinktionswerte vom p_{H} -Wert der Lösung. Während verschieden große Reagenszusätze den grundsätzlichen Verlauf der Kurven nicht beeinflussen, sondern nur die Steigung erhöhen, verändert die Variation des p_{H} -Wertes das gesamte Kurvenbild. So liegen z. B. die Meßwerte bei $p_{\text{H}} = 4,5$ auf einer Geraden, doch ändert sich mit steigendem p_{H} -Wert der Kurvenverlauf derart, daß die Steilheit des Anstieges bis etwa 5 μg Zn/ml stark anwächst, während sich der Kurventeil von 5 μg bis 10 μg Zn/ml immer mehr abflacht. Diese Erscheinung dürfte wohl damit zusammenhängen, daß bei steigenden p_{H} -Werten das Reagens rascher seine Farbe ändert, als die Indo-oxinatbildung mit steigender Konzentration zunimmt. Da sich die Farbe des Reagens bei steigenden p_{H} -Werten stark der Farbe der Indo-oxinate nähert, dürfte die Änderung des Kurvenverlaufs durch diese Überlagerung bedingt sein.

Im Bereich von 1 μg Zn/ml bis 0,1 μg Zn/ml wird die Steilheit der Meßkurven durch steigende Reagensmengen ebenfalls positiv beeinflusst, doch besitzt hier die Zunahme des p_{H} -Wertes die gleiche Wirkung, ohne also die Kurven abzuflachen. Man erhält in allen untersuchten Fällen Meßwerte, die auf einer Geraden liegen. Der Änderung des p_{H} -Wertes sind allerdings etwas engere Grenzen gesetzt, da bei niederen p_{H} -Werten die Farbintensität der Lösungen unter die Meßgenauigkeit sinkt. Bei dem p_{H} -Wert von 7,54 ist die Steilheit der Geraden auch in diesem Bereich ausreichend, um die Meßwerte ohne Schwierigkeiten ablesen zu können.

Als Vorprobe zur Ermittlung des angenäherten Gehaltes arbeitet man am besten bei $p_H = 4,88$ unter Verwendung von 3 ml Reagens. Die Optima für die einzelnen Bereiche sind:

Bei 100 bis 10 μg Zn/ml ... $p_H = 3,95$ und 10 ml Reagenslösung.

Bei 10 bis 1 μg Zn/ml ... $p_H = 4,50$ und 4 ml Reagenslösung.

Bei 1 bis 0,1 μg Zn/ml ... $p_H = 7,54$ und 3 ml Reagenslösung.

Die Fehlerbreite der einzelnen Bestimmungen beträgt bei Einhaltung der im Versuchsteil beschriebenen Arbeitsweise $\pm 1\%$.

Für die Reproduzierbarkeit ist die Genauigkeit der Zugabe der Reagenslösung von entscheidender Bedeutung, da sonst die Eigenfarbe der Reagenslösung zu streuenden Werten führen könnte. Die Abmeßgenauigkeit muß mindestens $\pm 0,005$ ml betragen, was jedoch mit den üblichen Mikrobüretten leicht erreichbar ist.

Experimenteller Teil.

Zur Durchführung verwendeten wir folgende Lösungen:

1. *Reagenslösung*: 301,3 mg reines Indo-oxin werden in 1000 ml reinen Alkohols gelöst. Auch bei Anwendung von feinstgepulvertem Indo-oxin sind zur vollständigen Lösung (ohne Schütteln) 1 bis 2 Tage erforderlich. Erwärmen der Lösung ist nicht zu empfehlen, da das Reagens hierbei verändert wird.

Die in der Kälte hergestellte Lösung ist 0,001-molar und monatelang haltbar.

2. *Pufferlösung*: Wir verwendeten den Essigsäure-Natriumacetatpuffer. Die dazu erforderliche 2,000-n Essigsäure stellten wir durch entsprechendes Verdünnen frisch dest. Eisessigs her. Die Natriumacetatlösung bereiteten wir durch Lösen von 200,0 g $CH_3COONa \cdot 3 H_2O$ (Merck, p. a.) in 1000 ml kohlensäurefreien Wassers.

3. Die *Standard-Zinklösung* bereiteten wir aus 2 g Zinkoxyd (Merck, p. a.) durch Lösen in einem 10%igen Überschuß an Salpetersäure (Merck, p. a.), Filtrieren und Auffüllen auf 1000 ml. Der Titer wurde gravimetrisch über Zinkpyrophosphat bestimmt.

Die Messungen führten wir im Lange'schen Universalkolorimeter durch.

Störung durch Fremdionen: Die zu untersuchende Lösung darf außer den Alkalimetallen keine durch Indo-oxin fällbaren Metalle¹ enthalten.

Bestimmung des Konzentrationsintervalls der zu untersuchenden Lösung: Man versetzt die Probelösung in einem 100-ml-Meßkolben mit 10 ml Pufferlösung (7 ml Natriumacetat, 3 ml 2-n Essigsäure; $p_H = 4,88$) und 3 ml Reagenslösung, verdünnt auf 100 ml, und mißt nach 15 Minuten unter Verwendung des Rotfilters RG 2.

Arbeitsweise im Konzentrationsbereich von 100 bis 10 μg Zn/ml.

Zu je 10 ml Probelösung gibt man 2 ml Natriumacetatlösung und 8 ml Essigsäure ($p_H = 3,95$) und versetzt mit 10 ml Reagenslösung. Anschließend verdünnt man auf 100 ml und mißt nach 15 Minuten.

Arbeitsweise im Konzentrationsbereich von 10 bis 1 μg Zn/ml.

Zur Probelösung gibt man in einem 100-ml-Meßkolben 5 ml Natriumacetatlösung und 5 ml 2-n Essigsäure ($p_H = 4,50$), versetzt mit 4 ml

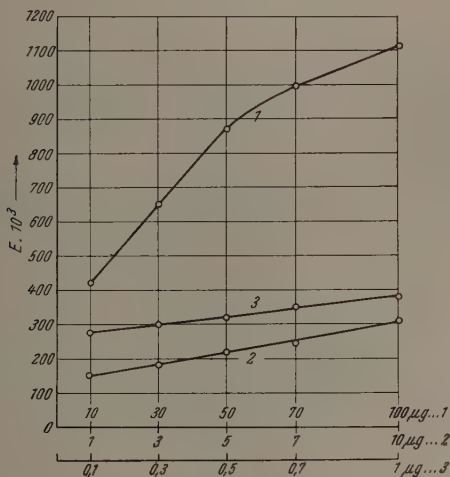


Abb. 1. Eichkurven für die einzelnen Konzentrationsbereiche.

1: 10 — 100 μg Zn/ml;

2: 1 — 10 μg Zn/ml;

3: 0,1 — 1 μg Zn/ml.

Reagenslösung, verdünnt auf 100 ml und mißt nach 15 Minuten. Die Meßkurve ist streng linear.

Arbeitsweise im Konzentrationsbereich von 1 bis 0,1 μg Zn/ml.

Die Probelösung wird mit 10 ml Natriumacetatlösung versetzt ($p_H = 7,54$) und nach Zusatz von 3 ml Reagenslösung auf 100 ml aufgefüllt. Die Messung erfolgt nach 15 Minuten. Auch in diesem Falle erhält man eine streng lineare Kurve.

Wie schon erwähnt, ist die gute Reproduzierbarkeit der Werte von der Genauigkeit der Reagenszugabe abhängig. Eine zweite Fehlermöglichkeit ist die Anwendung kohlensäurehaltigen Wassers. Wir haben die Absorptionsspektren von 10^{-4} -molaren Lösungen des Natriumsalzes von Indo-oxin in gewöhnlichem dest. und in kohlensäurefreiem Wasser aufgenommen und dabei festgestellt, daß der Extinktionswert in karbonathaltiger Lösung kleiner ist als in karbonatfreier Lösung. Der Unter-

schied ist zwar nicht sehr groß, doch könnte dieser Fehler bei der Bestimmung kleiner Zinkkonzentrationen immerhin ins Gewicht fallen.

Wichtig ist die Einhaltung einer immer gleichen Arbeitsweise (Art und Zeitpunkt des Auffüllens, Meßzeit und Reagenszugabe). Die verwendeten Glasgefäße müssen von Zeit zu Zeit (etwa nach zehn Messungen) mit Säure behandelt werden, da sich mit der Zeit an den Glaswänden ein feiner Indo-oxinatfilm bildet, der zu Verfälschungen der Meßwerte führen könnte.

Zusammenfassung.

Es wird eine photometrische Zinkbestimmung für Konzentrationen von 0,1 bis 100 $\mu\text{g Zn/ml}$ beschrieben. Die Eigenart der Reaktion mit Indo-oxin macht eine Einteilung der überhaupt zu erfassenden Konzentrationen in die Bereiche von 100 bis 10 μg , bzw. von 10 bis 1 μg , bzw. von 1 bis 0,1 $\mu\text{g Zn/ml}$ erforderlich. Die optimalen Bedingungen für die analytische Untersuchung dieser einzelnen Konzentrationsbereiche werden angegeben. Der Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt $\pm 1\%$.

Summary.

A photometric method is described for the determination of zinc at concentrations of 0.1 to 100 $\mu\text{g Zn/ml}$. The singularity of the reaction with indo-oxine makes it necessary to segregate the concentrations to be determined into the ranges 100 to 10 μg , or 10 to 1 μg , or 1 to 0.1 $\mu\text{g Zn/ml}$. The optimal conditions for the analytical investigation of these single concentration ranges are given. The error of the single determinations is $\pm 1\%$.

Résumé.

On décrit un procédé pour le dosage photométrique du zinc pour des concentrations de 0,1 à 100 μg de zinc par ml. L'aspect particulier de la réaction avec l'indo-oxine rend nécessaire un partage, en général, en différentes zones de concentrations appropriées, soit de 100 à 10 μg , soit de 10 à 1 μg , soit de 1 à 0,1 μg de zinc par ml. Les conditions optimum pour la recherche analytique de ces conditions de concentration particulières sont données. L'erreur des dosages isolés s'élève à $\pm 1\%$.

Literatur.

¹ R. Berg und E. Becker, Z. analyt. Chem. 119, 81 (1940).

² O. Svoboda, Untersuchungen über das Indooxin, Dissertation. Wien 1953.

Aus der Abteilung für Mikrochemie des Institutes für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Eine Apparatur für die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen*.

Von

E. Wiesenberger**.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Oktober 1953.)

Die apparativen Mängel bei der mikroanalytischen Bestimmung von Acetylgruppen konnten durch zweckentsprechende Destillationsvorrichtungen^{1,2} weitestgehend beseitigt werden. Die Schwierigkeiten, die dennoch bei Acetylgruppenbestimmungen auftreten, sind auf das verschiedenartige Verhalten der Acetylderivate gegenüber Verseifungsmitteln zurückzuführen. Die Zahl der Verbindungen, die nur die reinen Verseifungsprodukte liefern, ist gering gegenüber der Zahl jener, die außerdem noch flüchtige saure Zersetzungsprodukte bilden. Diese bei der Verseifung entstehenden, fehlerbedingenden Nebenprodukte machen sich mit zunehmendem Molekulargewicht um so bemerkbarer, je mehr Bausteine und Seitenketten am Aufbau der Acetylverbindungen beteiligt sind. Man kann daher fast allgemein sagen, daß höhermolekulare Verbindungen nicht nach den gewöhnlichen Verseifungsmethoden analysiert werden können. Als typische und bekannteste Beispiele für diese Gruppe sei nochmals auf die Acetylderivate der Kohlenhydrate und aller mit diesen zusammenhängenden Verbindungen hingewiesen. Die bei dieser Körperklasse auftretenden Störungen können nicht durch apparative Maßnahmen beseitigt, sondern nur durch die Wahl einer geeigneteren Verseifungsmethode verhindert werden. So fand *Freudenberg*^{3,4} in der Methode nach *Perkin* ein Verfahren, das sich für die bis dahin nicht fehlerfrei analysierbaren Kohlenhydratderivate ausgezeichnet bewährte.

* Herrn Universitätsprofessor Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag ergebenst gewidmet!

** Adresse: Berlin-Siemensstadt, Im Heidewinkel 38.

Durch das große Lösungsvermögen der hier erstmalig angewandten p-Toluolsulfosäure in alkoholischer Lösung wurde außerdem der Anwendungsbereich dieser Bestimmungsmethode sehr erweitert. In der Folge zeigte sich, daß dieses Verfahren als bisher einziges einer allgemeineren Anwendung zugänglich ist.

Eine andere Möglichkeit, um die zusätzlich bei der Verseifung auftretenden Nebenprodukte auszuschalten, besteht bekanntlich in der Ausnutzung der oxydierenden Wirkung einer Mischung von 5-n Chromsäure und Schwefelsäure. Kuhn und L'Orsa^{5,6} benutzten dieses Oxydationsgemisch zur Bestimmung von C-Methylgruppen, wobei die entstehende oxydationsbeständige Essigsäure frei von störenden, sauren Zersetzungsprodukten abdestilliert wird. Diese Chromschwefelsäure wäre demnach ein ausgezeichnetes Verseifungsmittel, wenn ihre Anwendbarkeit nicht nur auf jene verseifbaren Acetylverbindungen beschränkt bliebe, die außer der Acetylgruppe keine weiteren C-ständigen Methylgruppen enthalten.

Ein aussichtsreicher Weg, die vorteilhafte Wirkung der Chromschwefelsäure trotz der Gegenwart von C-Methylgruppen für die Bestimmung verseifbarer Acetylgruppen auszunützen, bestünde in der Kombination einer gewöhnlichen Verseifung mit einer nachfolgenden Oxydation der abdestillierenden Dämpfe. Einige orientierende Versuche ergaben bereits, daß die kurze Berührungszeit des durch ein erhitztes Chromschwefelsäurebad durchströmenden Dampfes genügt, um die bei der Destillation mitgeführten Zersetzungsprodukte oxydativ zu zerstören.

Da sich nach diesem Prinzip eine große Anzahl von Verbindungen störungsfrei analysieren ließe, habe ich versucht, die eingangs erwähnten Apparaturen unter Beibehaltung der bisherigen einfachen Ausführungsweise der Bestimmung abzuändern. Mit der Berücksichtigung der oxydierenden Reinigung der Dämpfe ergab sich hierbei die Möglichkeit, durch verschiedene Kombination einzelner Apparateteile an ein und derselben Apparatur neben den gewöhnlichen Verseifungsverfahren sowohl die C-Methylgruppenbestimmung als auch das Veresterungsverfahren durchzuführen. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, an einer einzigen Apparatur dasjenige Bestimmungsverfahren zur Anwendung zu bringen, das dem jeweiligen Verhalten des Acetylproduktes am besten entspricht. Für die Ausführung des Veresterungsverfahrens wurde dabei eine weitere Vereinfachung erreicht, die der häufigeren Anwendung dieser ausgezeichneten Methode sicher zustatten kommen wird.

Die abgeänderte Apparatur* ist in der Abb. 1 dargestellt. Sie setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

* Die Apparatur ist durch die Glasbläserei Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, und Kurt Bartelt, Graz, Morellenfeldgasse 15, beziehbar. Beiden Firmen bin ich für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

a) Das Verseifungskölbchen (1) mit dem als Rückflußkühler dienenden Einsatz (2).

b) Das Zwischenstück mit dem zur Aufnahme der Chromschwefelsäure bestimmten Waschgefäß (3) mit den beiden Kondensationskammern. (4) ist ein mit Schliff versehenes Röhrchen und dient beim Auswaschen von (3) als Anschlußstück für die Wasserstrahlpumpe.

c) Der Kühler (5) und das zum Auffangen des Destillates anschließbare Kölbchen (6).

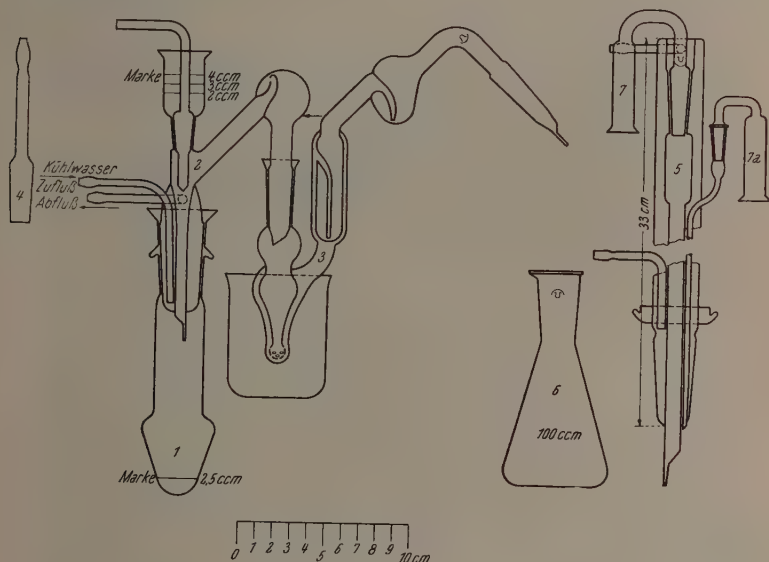


Abb. 1.

Für die richtige Ausführung einer Bestimmung ist die gründliche Reinigung aller Bestandteile erforderlich. Sie erfolgt am zweckmäßigsten mit Chromschwefelsäure. Ist die Apparatur laufend in Verwendung, so genügt es, wenn die Chromschwefelsäurereinigung etwa alle acht Tage wiederholt wird. Sie ist jedoch immer dann nötig, wenn das Destillat nicht mehr einwandfrei abläuft. Das Nachwaschen mit Leitungswasser muß gründlichst durchgeführt werden. Vor allem sollen die Schliffe, die auf dem Wege des abfließenden Destillates liegen, etwa 10 Minuten in fließendem Wasser liegen, da mitunter anhaftende Säurespuren zu unerklärlichen Fehlergebnissen Anlaß geben können. Nach dem Abspülen mit reinstem, dest. Wasser ist die Apparatur für die Bestimmung bereit. Die Verseifungskölbchen werden stets in getrocknetem Zustand verwendet.

Die Bestimmung der Acetylgruppen durch Verseifung.

Die Apparatur wird in der in Abb. 1 gezeichneten Anordnung mit angeschlossenem Kühler (5) sowohl zur Bestimmung von Verseifungsacetylgruppen als auch für das Chromsäureoxydationsverfahren verwendet.

Der ganze Apparat wird mit einer Kühlerklemme vom Kühler (5) getragen, wobei alle übrigen Schliffteile mit Federn gesichert werden. Die Substanz wird meist mit langstieligen Wägeröhrchen waagrecht in das trockene Verseifungskölbchen eingeführt und erst dann entleert. Die Substanz soll möglichst auf dem Boden des Kölbchens zu liegen kommen. Hygroskopische Substanzen werden in dünnwandigen Platinschiffchen eingewogen, getrocknet und gelangen mit diesen in das Kölbchen. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Siedens werden noch zwei bis drei Platintetraeder eingeworfen. Hier sei gleich bemerkt, daß zur Reinigung der Platintetraeder nur Schwefelsäure verwendet werden darf, niemals aber Salpeter- oder Salzsäure, da mitunter im Inneren der Tetraeder Spuren von Nitrat bzw. Chlorid zurückbleiben, die bei der Essigsäuredestillation als Säure übergehen.

a) Saure Verseifung.

Für die Ausführung der Bestimmung ist es unnötig, die Apparatur gleich vor Beginn vollkommen zusammenzusetzen, da man zunächst nur den als Rückflußkühler dienenden Einsatz (2) benötigt. Man reinigt daher diesen und spannt ihn gesondert an einem Stativ ein. Nach Einschalten der Rückflußkühlung wird das bereits beschickte Kölbchen angeschlossen und der Schliff mit Wasser gedichtet. Durch den Schlifftrichter läßt man dann 2 ml einer 1:2 verd. Schwefelsäure ($d = 1,84$) eintreten und senkt das Kölbchen bis zur Niveaugleichheit der beiden Flüssigkeitsspiegel in ein vorgeheiztes Heizbad. Die Verseifung wird bei einer Badtemperatur von 160 bis 170° C durchgeführt und dauert 30 Minuten. Während dieser Zeit bereitet man die Einwaage für die nächste Bestimmung vor, reinigt die anderen Teile der Destillationsapparatur und setzt sie zusammen. Inzwischen wird das Waschgefäß (3) mit 2 ml Chromschwefelsäure (vier Teile 5-n Chromsäure und einen Teil konz. H_2SO_4 , $d = 1,84$) beschickt und diese auf 135 bis 140° C erhitzt. Nach Beendigung der Verseifung hebt man das Kölbchen aus dem Heizbad, läßt aus dem Schlifftrichter 2 ml Wasser einfließen und verbindet es mit der bereitstehenden Apparatur.

Die Destillation wird nach dem Entleeren des Rückflußkühlers durch vorsichtiges Anheizen des Kölbcheninhaltes eingeleitet. Das Erhitzen erfolgt mittels einer kamingeschützten, klein gedrehten Bunsenflamme, wobei die Flammenspitze den Boden des Kölbchens nicht berühren darf. Die Destillationsgeschwindigkeit soll so geregelt werden,

daß pro Minute etwa 1 ml Destillat abfließt. Dieses wird in einem frisch ausgekochten und mit dest. Wasser ausgewaschenen Quarzkölbchen aufgefangen. Zur Kontrolle der abdestillierenden Flüssigkeitsmenge bringt man am Destillationskölbchen mit Fettkreide eine Marke an, die den Inhalt von 2,5 ml anzeigt und bis zu der stets abdestilliert wird. Außerdem kennzeichnet man am Quarzkölbchen das jeweils zu erwartende Endvolumen. Die Destillation erfolgt nun in der Weise, daß zunächst bis zur 2,5-ml-Marke abdestilliert wird. Danach läßt man wieder 2 ml Wasser zufließen und destilliert nunmehr stets die gleiche Wassermenge wieder ab. Die Wasserzugabe erfolgt durch Anheben des Schliffstopfens, nachdem man vorher den Brenner beiseitegestellt und das durch die Abkühlung bedingte Zurücksteigen der Chromschwefelsäure abgewartet hat. Ist die Säure bei der in der Abb. 1 mit dem Pfeil bezeichneten Stelle angelangt, öffnet man den Schliffstopfen durch vorsichtiges Drehen und achtet auf ein gleichmäßiges, langsames Einfließen des Wassers. Dieser Vorgang beansprucht etwa 20 Sekunden und unterbricht die Destillation nur unwesentlich. Diese setzt nach dem Zurückstellen des Brenners unter das Kölbchen sofort wieder ein und der ganze Vorgang wird wiederholt, bis das Destillat die am Quarzkölbchen markierte Stelle von 26 ml erreicht hat. Wird die Destillation richtig geleitet, so ist sie nach 30 bis 35 Minuten beendet. Während der Destillation achte man darauf, daß die Temperatur des Heizbades der Chromsäurewäsche innerhalb der angegebenen Grenzen genau eingehalten wird. Beim Unterschreiten derselben steigt durch Kondensation des Dampfes das Flüssigkeitsvolumen schnell an und führt zu unliebsamen Störungen. Ein Überschreiten der Temperatur verursacht eine Konzentrierung der Chromsäure, die Fehlergebnisse verursachen kann.

Zu beachten ist ferner noch, daß die jeweils abzudestillierende Wassermenge stets der zugegebenen Menge entspricht und die 2,5-ml-Marke am Kölbchen mit kleinen erlaubbaren Schwankungen beachtet wird. Der Schlifftrichter soll bei der Wasserzugabe nie völlig entleert werden und deshalb ist es zweckmäßig, zwei Marken anzubringen, die ein Volumen von 2 ml begrenzen.

b) Alkalische Verseifung.

Die Vorbereitung der Apparatur und der Einwaage erfolgt in der oben beschriebenen Weise.

Zur Verseifung verwendet man 2 ml einer 1-n methylalkoholischen Natronlauge und führt diese vor der Verbindung mit dem Rückflußkühler direkt in das Kölbchen ein. Nach 20 Minuten langem Kochen der Lösung (Temperatur des Heizbades 130 bis 140° C) ist die Substanz verseift. Man entfernt nun das Heizbad, läßt 2 ml Wasser aus dem Schlifftrichter zufließen, entleert den Rückflußkühler und erhitzt mit klein gedrehter

freier Flamme zum Sieden. Der Methylalkoholdampf entweicht ohne Kondensation in die Atmosphäre. Das Abkochen des Alkohols wiederholt man nach vorherigem Wasserzusatz noch zweimal, wobei man stets bis zur 2,5-ml-Marke abdampft. Dann schließt man wieder an die unterdessen vorbereitete Destillationsapparatur an und läßt durch den Schlifftrichter 2 ml der 1:2 verd. Schwefelsäure langsam einfließen. Der letzte Schwefelsäuretropfen dichtet den Schliffstopfen, wonach sofort Wasser in den Trichter eingefüllt wird. Die darauffolgende Essigsäuredestillation wird wie oben beschrieben durchgeführt. Die methylalkoholische Natronlauge hat ein sehr großes Lösungsvermögen und wird daher vorzugsweise als alkalisches Verseifungsmittel verwendet. In seltenen Fällen ist man gezwungen, stärker konzentrierte Ätzalkalilösungen anzuwenden. Sofern dies erforderlich ist, erfolgt die Durchführung der Bestimmung nach der gleichen Vorschrift. Die zuzusetzende Schwefelsäuremenge ist jedoch auf die angewandte Ätzalkalikonzentration abzustimmen.

Die Bestimmung der C-Methylgruppen nach dem Chromsäureoxydationsverfahren.^{2, 6, 7}

Die Vorbereitungen zur Ausführung dieser Bestimmung sind die gleichen, wie sie bei der sauren Verseifung beschrieben wurden. Zur Oxydation der Substanz werden 2 ml der Chromschwefelsäure (vier Teile 5-n Chromsäure und einen Teil konz. H_2SO_4 , $d = 1.84$) verwendet, die durch den Schlifftrichter in das Kölbchen eingeführt werden. Die Oxydation wird bei der Siedetemperatur der Chromsäuremischung durchgeführt, wozu das Heizbad auf 165 bis 170° C erhitzt wird. Die Erhitzungsdauer wird durch die Natur der Substanz bestimmt, wobei für gewöhnlich 1 bis 1½ Stunden genügen. Der Übergang zur Essigsäuredestillation wird in gleicher Weise wie bei der sauren Verseifung vollzogen.

Für diese Bestimmung kann auf die Füllung des Waschgefäßes mit Chromschwefelsäure verzichtet werden. Ich möchte sie aber trotzdem empfehlen, da das Zwischengefäß, um die Kondensation der Dämpfe zu vermeiden, auf alle Fälle doch erhitzt werden muß. Außerdem wird die Einfachheit des Destillationsvorganges dadurch nicht beeinträchtigt.

Ist für die Oxydation der Substanz bei größeren Einwaagen die Anwendung von 4 ml Chromschwefelsäure erforderlich, so werden nicht 26, sondern 30 ml für die Titration abdestilliert. Die Essigsäuredestillation wird in bekannter Weise durchgeführt.

Die Bestimmung verseifbarer Acetylgruppen unter Anwendung der Chromsäurewäsche des Dampfstromes wurde zunächst an einfachen Acetylverbindungen, die bei der Verseifung keinerlei Störungsprodukte liefern, erprobt. Dabei konnte festgestellt werden, daß die apparative

Abänderung keinen nachteiligen Einfluß auf die Güte der Ergebnisse hat. Daher konnte mit dieser Anordnung der Versuch unternommen werden, Substanzen anzuwenden, die bei normaler, alkalischer oder saurer Verseifung saure, flüchtige Zersetzungsprodukte bilden.

Bei der Analyse der Pentacetylglukose und der Oktacetylcellobiose wurde festgestellt, daß bei beiden Substanzen die bei saurer Verseifung gebildeten Zersetzungsprodukte durch die Chromsäurewäsche oxydativ zerstört werden. Einige Beispiele der erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1. Schwefelsäure-Verseifung.

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ml 0,01-n NaOH	% CH ₃ . CO	
			ber.	gef.
Pentacetylglukose	4,787	6,12	55,16	55,03
	5,162	6,63		55,28
	5,075	6,49		55,04
Oktacetylcellobiose ...	4,460	5,27	50,75	50,86
	5,162	6,11		50,95
	4,232	5,01		50,96
	4,590	5,39		50,54

Bei der Verseifung in alkalischer Lösung verhalten sich jedoch die beiden Substanzen verschieden. Die Zersetzungsprodukte der Oktacetylcellobiose werden wie bei der sauren Verseifung zerstört und demnach werden auch hier richtige Resultate erhalten. Hingegen sind die Acetylwerte der Pentacetylglukose um etwa 1 bis 3% zu hoch. Durch die Einwirkung von Alkalien entstehen hier Reaktionsprodukte, die bei der nachfolgenden Oxydation durch die Chromsäure Essigsäure ergeben. Beispiele der Verseifung in methylalkoholischer 1-n Natronlauge sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Alkalische Verseifung.

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ml 0,01-n NaOH	% CH ₃ . CO	
			ber.	gef.
Pentacetylglukose	3,688	4,82	55,16	56,26
	3,266	4,27		56,28
	4,450	5,89		56,97
	4,390	5,81		56,97
Oktacetylcellobiose ...	4,059	4,78	50,75	50,69
	4,579	5,38		50,58
	5,304	6,25		50,72
	4,372	5,165		50,85

Bei der Anwendung dieser Methode auf Derivate der Kohlenhydrate muß dieser Umstand berücksichtigt werden. Die Löslichkeit der Acetylverbindungen der Monosaccharide in Schwefelsäure ist ausreichend, um die Verseifung stets in saurer Lösung durchzuführen. Die Acetylderivate der Oligo- und Polysaccharide hingegen sind in Schwefelsäure schwer bis unlöslich, so daß hier die Verseifung in methylalkoholischer Natronlauge das wünschenswerte Verfahren wäre. Eine systematische Durchführung zahlreicher Acetylderivate dieser Verbindungstypen müßte noch durchgeführt werden*. Für die Acetylderivate von Glykosiden wäre nur die schwefelsaure Verseifung anwendbar, da sich diese wie die Acetylverbindungen reiner Monosaccharide verhalten. Ihre Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure verhindert aber die Anwendung dieser Methode, so daß diese Körperklasse nach wie vor nach dem Veresterungsverfahren analysiert werden muß.

Es war daher naheliegend, beim Umbau der Acetylbestimmungsapparatur auch die Anwendbarkeit dieses ausgezeichneten Verfahrens zu berücksichtigen. Die Verwendung ineinander passender Schliffe ermöglicht die verschiedenartige Verbindung der einzelnen Bestandteile, so daß die Apparatur stets nach der anzuwendenden Bestimmungsmethode zusammengesetzt werden kann. Für die Durchführung des Umesterungsverfahrens ist das Zwischenstück (3) entbehrlich. Die Apparatur wird aus den Teilen (1), (2), (5), (6) und (7a) zusammengesetzt.

Die Bestimmung der Acetylgruppen nach dem Veresterungsverfahren.

Für die Reinigung der Apparatur gilt das bereits Gesagte. Der Apparat wird nach dem Waschen mit dest. Wasser noch mit dem zur Bestimmung verwendeten Äthylalkohol gespült und alkoholfeucht zusammengestellt. Das Verseifungskölbchen wird in getrocknetem Zustand verwendet und die Substanzeinwaage erfolgt auf die bereits beschriebene Weise.

Zur Einleitung der Bestimmung läßt man 2 ml einer Lösung von 50 mg p-Toluolsulfosäure in 1 ml Äthylalkohol durch den Schlifftrichter zulaufen und erhitzt die Lösung unter Rückflußkühlung 10 Minuten lang zum Sieden. Das Kölbchen taucht dabei soweit in das auf 95 bis 100° C erhitzte Heizbad, daß die Flüssigkeitsspiegel in einer Ebene liegen. Nach Ablauf der ersten Erhitzungsperiode wird das Kühlwasser, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, aus dem Rückflußkühler herausgeblasen und das Alkohol-Estergemisch zum ersten Mal abdestilliert. Die Destillation erfolgt bei gleichbleibender Temperatur und erfordert etwa 10 Minuten. Danach schaltet man wieder den Rückflußkühler ein und läßt aus dem

* Äußere Umstände verhinderten bisher die Fortsetzung dieser Untersuchungen.

Schlifftrichter 1 ml Äthylalkohol in das Kölbchen fließen. Der Kölbcheninhalt wird abermals 10 Minuten unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Im Anschluß daran erfolgt die endgültige Destillation des Alkohol-Estergemisches, wobei die Temperatur des Heizbades auf 105 bis 110° C erhöht wird. Es werden insgesamt 10 ml Alkohol abdestilliert, wobei man darauf achtet, daß während der Destillation im Kölbchen etwa 1 ml Flüssigkeit verbleibt. Jeder abdestillierte Kubikzentimeter wird sogleich aus dem Schlifftrichter ergänzt. In einem 100-ml-Erlenmeyerkölbchen (6) aus Jenaer Geräteglas, das an den Schliff des Kühlers (5) angeschlossen ist, wird das Destillat aufgefangen. Zur Verseifung des Esters wird 1 ml einer 0,5-n Natronlauge vorgelegt. Nach beendeter Destillation löst man die Schliffverbindung zwischen (2) und (5), spült den Kühler (5) mit 1 bis 2 ml Alkohol durch und verschließt ihn mit dem Natronkalkröhrchen (7). Das Destillat wird nun unter Rückflußkühlung 15 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt und damit ist die Verseifung des Esters beendet. Zur Abkühlung stellt man das Kölbchen in ein Becherglas mit Wasser und spült unterdessen das Kühl- und Entlüftungsrohr mit insgesamt 10 ml dest. Wasser nach. Hierauf löst man das Kölbchen vom Kühler und beginnt mit dem Abkochen des Alkohols. Zu diesem Zweck wird die Lösung über freier Flamme unter fortwährender, kreisender Bewegung zum Sieden erhitzt, wobei man das Kölbchen mit einer gummiüberzogenen Tiegelszange in schräger Lage hält. Substanzverluste durch Verspritzen treten nicht ein, sofern die Lösung sich in ruhiger, rotierender Bewegung befindet. In 3 bis 5 Minuten ist der Alkohol verflüchtigt und die Lösung auf etwa 3 bis 5 ml eingeeengt.

Für die Verseifung des Esters kann selbstverständlich auch eine auf Titer eingestellte 0,02-n Natronlauge verwendet werden, die nach der Entfernung des Alkohols mit einer 0,02-n Salzsäure titriert wird.

Ich ziehe jedoch eine konzentriertere Natronlauge vor, weil die Verseifungszeit des Esters wesentlich herabgesetzt wird. Außerdem kann die alkalische, Natriumacetat enthaltende Lösung durch Umsatz mit einem Kationenaustauschharz⁸ in eine Essigsäurelösung überführt und nach dem üblichen Verfahren mit 0,01-n Natronlauge titriert werden.

An dieser Stelle seien noch einige Hinweise über die Durchführung der Ionenaustauschreaktion gegeben. Als Austauschharz wurde Wofatit K bzw. Wofatit KS in einer Körnung von 0,2 bis 0,3 mm angewandt. Die feineren Anteile werden durch Naßsiebung entfernt. Die für die Analyse vorgesehene Fraktion wird zur Aktivierung mit 7%iger Salzsäure behandelt, indem man das Harz mit der Säure in einem Becherglas übergießt und etwa 30 Minuten stehen läßt. Danach schüttet man das Gemisch durch ein Filterrohr, dessen Größe man der Menge des auf Vorrat vorzubereitenden Austauschers anpaßt. Anschließend läßt man noch etwa 50 ml Salzsäure durchlaufen und wäscht dann mit reinstem

dest. Wasser bis zur Säurefreiheit aus. Das Harz wird dann unter Wasser aufbewahrt und ist gebrauchsfertig. Für die Austauschreaktion wird von diesem Produkt jeweils die erforderliche Menge entnommen. Zur Durchführung der Reaktion dienen kleine Röhrchen, die man sich leicht aus einem Jenaer Geräteglasrohr (Außendurchmesser = 8 mm) selbst herstellen kann. In der Abb. 2 sind zwei Formen von Reaktionsröhrchen wiedergegeben. Vor der Beschickung des Röhrchens werden einige Wattefasern in die Ansatzstelle des Ablaufröhrchens lose eingelegt.

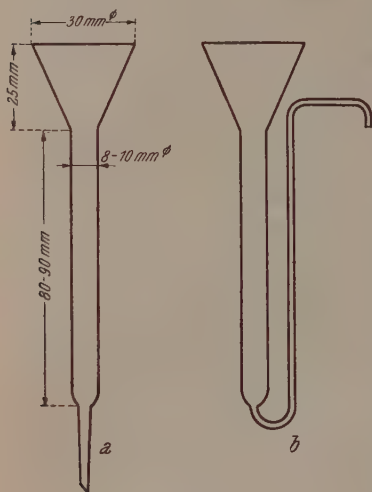


Abb. 2.

Nach dem Auffüllen mit Wasser wird der Austauscher bis zum Ansatz der trichterförmigen Erweiterung eingetragen.

Zur quantitativen Durchführung der Reaktion achte man darauf, daß die Austauscherschicht während des Durchlaufes der umzusetzenden Lösung nie trocken läuft. In diesem Falle würden beim Aufgießen der Lösung Luftblasen zwischen den Harzkörnern eingeschlossen, die zu einer Verminderung der Filtrationsgeschwindigkeit und zu einer Beeinträchtigung des quantitativen Umsatzes Veranlassung geben. Bei der Ausführungsform b) kann dieser Übelstand nicht eintreten, da die Lösung nie ganz aus dem Röhrchen abfließen kann. Das nach aufwärts

gebogene kapillare Ausflußröhrchen verhindert die völlige Entleerung und hält den Austauscher stets unter Wasser.

Zur Beendigung der Acetylgruppenbestimmung wird nun die alkoholfreie, alkalische Natriumacetatlösung durch das Austauscherröhrchen filtriert. Unter Zuhilfenahme eines dünnen Glasstäbchens gelingt die quantitative Überführung der Lösung aus dem mit Ausgußschnabel versehenen Erlenmeyerkölbchen leicht. Man wäscht das Kölbchen jeweils mit etwa 2 ml dest. Wasser aus und läßt dieses stets durch den Austauscher laufen. Das Auswaschen setzt man bis zum Erreichen einer Filtratmenge von 20 ml fort. Zum Auffangen der Essigsäurelösung wird ein 100-ml-Erlenmeyer-Quarzkölbchen verwendet. Die Lösung ist nun zur Titration bereit. Welches Verfahren man auch immer zur Bestimmung der Acetylgruppen wählt, es ergibt sich stets ein Essigsäuredestillat von 20 bis 30 ml. Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes muß vor Erreichen des Umschlagpunktes die Kohlensäure durch Kochen

entfernt werden, wobei ich eine Kochzeit von 20 Sekunden für ausreichend halte. Aus zahlreichen Bestimmungen wurde mir stets bestätigt, daß bei diesen Verdünnungen keine Essigsäureverluste auftreten, auch wenn man die Kochzeit um das Doppelte ausdehnt. Bei vergleichenden Versuchen mit der von Kainz⁹ vorgeschlagenen Anwendung eines als Rückflußkühler wirkenden Kühlzapfens ergaben sich keine Unterschiede in den Ergebnissen. Zweifellos erhöht aber die Verwendung eines solchen Rückflußkühlers die Sicherheit des Vorganges und ermöglicht außerdem eine mehrmalige Wiederholung der Titration.

Die Titration der Essigsäure wird in folgender Weise ausgeführt: das erhaltene Essigsäuredestillat versetzt man mit 6 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und titriert zunächst mit 0,01-n Natronlauge bis zur deutlichen Rosafärbung. Danach wird die Lösung mit 0,5 bis 0,8 ml 0,01-n Salzsäure angesäuert und 20 Sekunden unter Verwendung des Kühlzapfens unter Umschwenken aufgeköcht. Eine bereitstehende Spritzflasche mit schwach siedendem Wasser dient zum Abspülen des Kühlzapfens, wozu 1 bis 2 ml genügen. Anschließend wird rasch bis zum Endpunkt titriert. Die Titration wird unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wiederholt. Für die Errechnung des Acetylgehaltes wird stets vom Verbrauch an 0,01-n Natronlauge ein Blindwert in Abzug gebracht, der für jedes Bestimmungsverfahren ermittelt werden muß. Dieser Blindwert, der meist etwa 0,1 ml 0,01-n Natronlauge beträgt, braucht nur ab und zu zur Kontrolle wiederholt zu werden, da er, solange die gleichen Lösungsmittel verwendet werden, konstant bleibt. Er belastet also nicht die Bestimmung und wird nach den Durchführungsvorschriften der jeweiligen Verfahren *ohne* Substanz ermittelt.

Reagenzien.

Selbst bei Verwendung der besten Präparate müssen sich nicht immer gleich möglichst geringe Blindwerte einstellen. Bevor man jedoch zur Reinigung der frisch bereiteten Lösungen etwas unternimmt, ist es zweckmäßig, für jedes Verfahren eine Blindwertbestimmung durchzuführen. Erst dann, wenn die Blindwerte zu hoch ausfallen — für gewöhnlich liegen die Werte bei 0,1 bis 0,15 ml 0,01-n Natronlauge — wird man Reinigungsversuche mit den einzelnen Lösungen durchführen.

Für die Schwefelsäure und Chromschwefelsäurelösungen erreicht man den besten Effekt durch längeres Kochen unter Rückflußkühlung und darauffolgende Destillation der leicht flüchtigen, sauren Bestandteile. Das abdestillierte Wasser wird in gleicher Menge durch frisch destilliertes ersetzt, so daß wieder die gleiche Konzentration der Lösungen vorliegt.

Bei der Herstellung der alkoholischen Lösung der p-Toluolsulfosäure verfährt man in gleicher Weise und destilliert nach dem Kochen unter

Rückflußkühlung mehrmals mit frisch dest. Alkohol ab. Zum Schluß füllt man den im Destillationskölbchen verbliebenen Teil auf das ursprüngliche Volumen mit Alkohol auf. Der hierfür verwendete Äthylalkohol wird vor seiner Verwendung über Natriumkarbonat unter Rückflußkühlung gekocht und anschließend abdestilliert.

Die Toluolsulfosäurelösung bereitet man sich stets nur in kleinen Mengen, die nach einigen Tagen bereits verbraucht sind. Eine längere Aufbewahrung ist nicht zweckmäßig, da die Blindwerte älterer Lösungen wieder ansteigen.

Der für die Bereitung der methylalkoholischen Natronlauge verwendete Methylalkohol wird durch Kochen unter Zusatz von Kaliumhydroxyd entsäuert und destilliert.

Für die Herstellung von einwandfreiem dest. Wasser ist die Filtration über eine Kombination eines Kationen- und Anionenaustauschers zu empfehlen, sofern das vorhandene dest. Wasser den hier gestellten hohen Anforderungen nicht entspricht.

Ich habe noch die angenehme Pflicht, dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. A. Zinke, für seine fördernde Unterstützung und für das Interesse an dieser Arbeit zu danken. Herr Prof. Dr. T. Reichstein, Universität Basel, hat mir durch die leihweise Überlassung eines Acetylapparates, sowie durch die Übersendung von Präparaten wertvolle Hilfe gewährt. Ich möchte ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen. Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, stellten mir in freundlicher Weise Wofatitproben zur Verfügung, wofür ich bestens danke. Außerdem bin ich Herrn Dr. Robert Kretz für die Ausführung zahlreicher Analysen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird ein Apparat zur mikroanalytischen Bestimmung von Acetylgruppen beschrieben, mit dessen Hilfe die Durchführung gewöhnlicher Verseifungsverfahren, die Bestimmung von C-Methylgruppen und die Anwendung des Umesterungsverfahrens nach *Freudenberg* ermöglicht wurde. Ausführungsvorschriften für die einzelnen Verfahren werden gegeben.

Zur Zerstörung von Zersetzungsprodukten, die vielfach bei der sauren und der alkalischen Verseifung entstehen, werden die bei der Essigsäuredestillation abziehenden Dämpfe durch heiße Chromschwefelsäure geleitet, wodurch die störenden Nebenprodukte oxydativ entfernt werden.

Nach diesem Prinzip konnten mit Oktacetylcellobiose bei alkalischer und saurer Verseifung, mit Pentacetylglukose jedoch nur bei alkalischer Verseifung richtige Ergebnisse erzielt werden. Es muß noch durch eine

systematische Untersuchung geprüft werden, ob das Verfahren, insbesondere in der Gruppe der Mono- und Polysaccharide, allgemein anwendbar ist.

Summary.

A description is given of an apparatus for the microanalytical determination of acetyl groups, with whose aid it is possible to accomplish ordinary saponification procedures, the determination of C-methyl groups, and the application of the *Freudenberg* interchange of ester radicals. Directions are given for carrying out the various procedures.

In order to destroy the decomposition products, which are formed to a considerable extent during acid and alkaline saponification, the vapors drawn off during the acetic acid distillation are passed through hot chromic-sulfuric acid, whereby the interfering side products are oxidatively removed.

Correct results were obtained using this principle with octaacetyl cellobiose when saponified with acid or alkali, but only with alkaline saponification of pentaacetylglucose. A systematic study is needed to determine whether the procedure is generally applicable, particularly in the mono- and polysaccharide groups.

Résumé.

On décrit un appareil pour le dosage micro-analytique des groupes acétyles au moyen duquel sont rendus possibles: l'opération habituelle de saponification, le dosage des groupes C-méthyles et le procédé d'estérification de *Freudenberg*. On donne les modes opératoires pour ces divers procédés. Pour la destruction des produits de décomposition qui se forment souvent par saponification acide et alcaline, on fait passer dans l'acide chromato-sulfurique chaud, les vapeurs issues de la distillation acétique, opération au cours de laquelle les sous-produits sont détruits par oxydation.

D'après ce principe, on a obtenu des résultats corrects avec l'octoacétyl-cellobiose par saponification alcaline et acide et avec le pentacétylglucose par saponification alcaline seulement. On doit cependant encore vérifier au cours d'une recherche systématique si le procédé est encore toujours valable, particulièrement dans les groupes des mono- et polysaccharides.

Literatur.

- ¹ E. Wiesenberger, *Mikrochem.* **30**, 241 (1942).
- ² E. Wiesenberger, *Mikrochem.* **33**, 51 (1947).
- ³ K. Freudenberg und M. Harder, *Ann. Chem.* **433**, 230 (1923).
- ⁴ K. Freudenberg und E. Weber, *Z. angew. Chem.* **38**, 280 (1925).
- ⁵ R. Kuhn und F. L'Orsa, *Z. angew. Chem.* **44**, 847 (1931).
- ⁶ R. Kuhn und H. Roth, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1274 (1933).
- ⁷ F. Pregl, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, neubearbeitet von H. Roth, 6. Aufl. S. 248. Wien: Springer-Verlag. 1949.
- ⁸ E. Wiesenberger, *Mikrochem.* **30**, 176 (1942).
- ⁹ G. Kainz, *Mikrochem.* **35**, 89 (1950).

Aus dem Institut für Mikroanalyse an der Technischen Hochschule Wien.

Ausführung von Trennungen in einem Tropfen*.

Ein Beitrag zur Tüpfelanalyse.

Von

Herbert Weisz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. November 1953.)

Die klassischen analytischen Trennungsmethoden beruhen meist darauf, einen Partner in eine möglichst schwerlösliche Verbindung überzuführen und durch Filtration von den übrigen zu trennen. Dies erfordert die Durchführung einer Reihe von Operationen: Fällung, Filtration, Auswaschen des Niederschlages, Wiederauflösen des Niederschlages, gegebenenfalls Einengen des Filtrates und des wiederaufgelösten Niederschlages. Besonders wenn man auf die Anwesenheit einer größeren Zahl von Ionen prüfen will, macht sich dann der Mangel an Untersuchungssubstanz unangenehm fühlbar. Die vorhandene Lösungsmenge auf ein größeres Volumen zu verdünnen, ist meist nicht empfehlenswert, da sonst an sich schon in geringer Konzentration vorliegende Ionen noch weiter verdünnt werden, unter der Erfassungsgrenze liegen und oft nicht mehr erkannt werden können. Wollte man etwa in einem Tropfen von $1\mu\text{l}$ eine Trennung durchführen, so ist dies mit den üblichen Methoden der Fällung und Filtration wohl kaum ausführbar.

Es liegt nahe, den Tropfen auf Filtrierpapier aufzubringen, das Fällungsreagens für eine Gruppe von Ionen einwirken zu lassen und diese solcherart lokal zu fixieren. Dann kann man unter Ausnutzung der Kapillarität des Filtrierpapiere mit einem geeigneten Lösungsmittel die löslichen Anteile in die äußere Zone des Papiere auswaschen. Diese Art, Trennungen durchzuführen, wurde in der Tüpfelanalyse bisher schon in einigen Fällen angewendet. Besonders dann, wenn das zur

* Herrn Universitätsprofessor Dr. Adolf Franke zum 80. Geburtstag gewidmet. R. Strebingner.

Fixierung dienende Reagens gasförmig ist — Schwefelwasserstoff zum Beispiel — bleibt der Tüpfelfleck in seiner ursprünglichen Form und Größe erhalten, was natürlich im Interesse der Erfäßbarkeit geringer Mengen bei der nachfolgenden Identifizierung wünschenswert ist. Weiter unten wird ein Gerät beschrieben, das für Fällungen auf Papier mit gasförmigen Agenzien gut geeignet ist.

Die Hauptschwierigkeit bei solchen Trennungen liegt aber im quantitativen Auswaschen der löslichen Anteile. Dazu muß man mehrere Tropfen des Lösungsmittels auf den Tüpfelfleck aufbringen, wodurch die Randzone immer größer, die Konzentration der darin enthaltenen Ionen immer geringer wird. Statt eines möglichst kleinen Tüpfelfleckes erhält man eine große verwaschene Zone rund um den Tüpfelfleck, in der der Nachweis auf ein oder gar auf mehrere Ionen nur sehr schwer in befriedigender Weise geführt werden kann. Wenn die ungefällt gebliebenen Ionen nur entfernt, nicht aber identifiziert werden sollen und nur die gefällten Anteile weiter zu untersuchen sind, ist diese Trennungsmethode sehr wohl anwendbar; wird aber beabsichtigt, Fällung und Filtrat (Eluat) zu analysieren, so versagt diese Methode zumeist.

Ich versuchte diese Schwierigkeiten zu vermeiden. Dazu mußte eine Technik entwickelt werden, ungefällt gebliebene Anteile aus einem auf Papier fixierten Niederschlag mit einer ausreichend großen Menge Lösungsmittel auszuwaschen, ohne die Fläche des ursprünglichen Tüpfelfleckes größer werden zu lassen.

Fixierung mit gasförmigen Reagenzien.

Als wichtigstes gasförmiges Reagens kommt hier vor allem der Schwefelwasserstoff in Betracht. *Feigl*¹ gibt ein Gerät für die Einwirkung gasförmiger Reagenzien auf Tüpfelflecke an. In einem Kolben wird in üblicher Weise das Fällungsreagens entwickelt; der Kolben trägt eine Aufsatztulpe; darauf wird das Tüpfelpapier mit dem Probetropfen gelegt und mit dem gasförmigen Reagens gedämpft. Bei größeren Konzentrationen des zu fällenden Ions genügt bloßes Darüberhalten aber nicht mehr, wenn die Fällung quantitativ sein soll.

In unserem Laboratorium ist seit längerer Zeit ein Apparat in Gebrauch, mit dem solche Fällungen in befriedigender Weise durchzuführen sind (Abb. 1). Ein 50-ml-Weithalskolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Bohrung führt ein Tropftrichter *T*. Die zweite Bohrung trägt ein Glasrohr *U* (20 × 40 mm) mit 10 mm breitem Planschliff. Darauf sitzt ein gleich ausgebildetes Rohr *O*. Der Ansatz dieses oberen Rohres führt über den Hahn H_2 zur Wasserstrahlpumpe. Im Rohr *U* steckt ein Wattebüschchen. Die beiden Schliffflächen werden durch zwei Spiralfedern *S* aneinander gepreßt.

Am Beispiel einer Fällung mit Schwefelwasserstoff sei die Arbeitsweise erläutert: Der Probetropfen wird ungefähr in die Mitte eines Rundfilters — ich verwende Schleicher u. Schüll Nr. 589¹ (Schwarzband), 7 cm Durchmesser — aufgebracht. In den Kolben wird Zinksulfid, das sich am besten bewährte, in den Tropftrichter *T* Schwefelsäure (1:1) eingebracht. Das Filter mit dem Probetropfen wird so zwischen die Schliffflächen

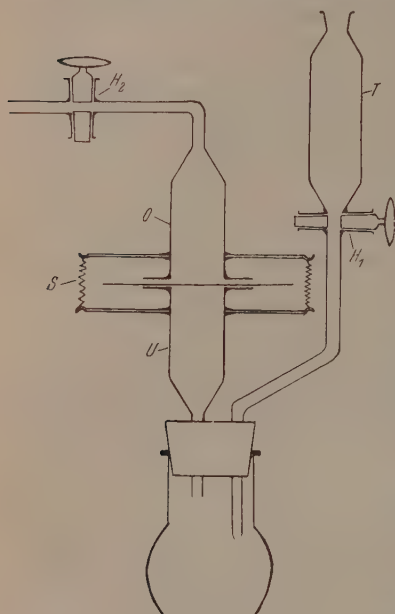


Abb. 1.

des Apparates eingeschoben, daß der Probetropfen etwa in der Mitte liegt. Zu diesem Zweck braucht der Helmaufsatz *O* nicht abgenommen, sondern nur leicht gehoben zu werden. Nach Öffnen des Hahnes *H*₂ läßt man langsam Schwefelsäure zum Zinksulfid tropfen, indem man *H*₁ öffnet. Der entstehende Schwefelwasserstoff wird nach oben gesaugt und kann von beiden Seiten auf den Tüpfelfleck einwirken. Eventuell mitgerissene Säuretröpfchen werden durch den Wattebausch zurückgehalten. Nach ungefähr einer Minute ist die Fällung beendet. Bei größerer Konzentration bringt man mittels einer Kapillarpipette soviel Alkohol (eventuell mit Salzsäure oder mit Ammoniak versetzt) auf, daß sich dieser etwa 1 mm rings um den Tüpfelfleck ausbreitet.

Dann wird weiter Schwefelwasserstoff durchgeleitet. An der Verfärbung der schmalen äußeren, vom Alkohol herrührenden Zone erkennt man gut, ob die Fällung vollständig war oder nicht. In höchstens 3 bis 5 Minuten ist jede Fällung beendet, selbst wenn man zur Sicherheit noch ein zweites Mal mit Alkohol benetzt. So kann man bequem und sicher mit einem Minimum an Geruchsbelästigung Fällungen durchführen.

Der Ringofen.

Um lösliche Anteile quantitativ auszuwaschen und die extrahierten Substanzen an einer vorher bestimmten Stelle zu sammeln, wurde ein von mir als Ringofen bezeichneter Heizblock entwickelt*. Ein zylindrischer

* Der Ringofen wurde von unserem Institutsmechaniker Herrn Franz Bernhard ausgeführt.

Kupferblock *H* (Abb. 2) von etwa 35 mm Höhe und 55 mm Durchmesser hat in der Mitte eine durchgehende Bohrung von 22 mm lichter Weite. In diesem Heizblock befindet sich in einer ringförmigen Nut eine elektrische Heizwicklung. Der Heizblock ist galvanisch vergoldet. Der Block steckt in einer runden Unterlagsplatte *U*, die ebenfalls in der Mitte eine Bohrung von 22 mm Durchmesser hat. Der Ofen steht auf drei stabilen Metallfüßen. An der Unterlagsplatte *U* ist, durch die Schraube *S*₁ verstellbar, ein rechtwinkelig gebogener Messingstab *Ms* befestigt, der an seinem Ende, der Höhe nach mittels Schraube *S*₂ verstellbar, ein 60 mm langes Glasröhrchen *Gl* hält. Dieses dient als Führung für eine eben leicht hindurchgehende Kapillarpipette. Das Röhrchen muß senkrecht und zentrisch stehen und 2 mm über der Horizontalfläche des Heizblockes enden. Die Heizwicklung ist so bemessen, daß die Temperatur an der Blockoberfläche etwa 105° C beträgt. Zur Temperatureinstellung ist ein Schiebewiderstand vorgeschaltet. Wenn geringe Mengen Aluminium nicht stören, kann der Heizblock auch aus Aluminium gefertigt sein. In unserem Laboratorium wird auch ein solcher Ofen seit langem verwendet.

Die Wirkungsweise des Ringofens sei an einem Modellbeispiel gezeigt:

In die Mitte eines Rundfilters wird ein Tropfen Eisen-III-chlorid-Lösung (1:10000) aufgebracht. Das Filter wird so auf den Ringofen gelegt, daß der Tüpfelfleck gerade unter das Glasröhrchen *Gl* zu liegen kommt. Ein Glas- oder Porzellanring, dessen innerer Durchmesser etwa 25 mm beträgt, wird zur Fixierung des Filters aufgelegt. Dann wird der Tüpfelfleck mittels einer Kapillarpipette, deren konisches Ende plan geschliffen ist, mit 0,1-n Salzsäure ausgewaschen. Man füllt die Kapillarpipette durch Eintauchen in das Lösungsmittel. Die Kapillare wird nun durch das Glasröhrchen *Gl* auf den Tüpfelfleck aufgesetzt. Das Filterpapier saugt das Lösungsmittel nach, der Tüpfelfleck wächst konzentrisch nach außen. Die Pipette wird frisch gefüllt und wieder aufgesetzt. Der Durchmesser des Tüpfelfleckes kann nicht größer werden als der der Bohrung des Heizblockes, also 22 mm. An der heißen Oberfläche des Ofens verdunstet das Lösungsmittel und die gelösten Anteile

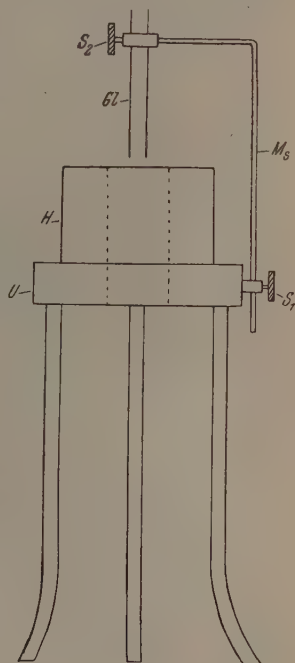


Abb. 2.

bleiben in einer scharfen Ringzone zurück. Nach fünf- bis zehnmaligem Auswaschen befindet sich alles Eisen-III-chlorid quantitativ in der Ringzone. Der ganze Vorgang des Auswaschens ist sehr leicht durchführbar und nimmt kaum mehr als zwei Minuten in Anspruch. Da die Flüssigkeitsmengen der Kapillarpipette sehr gering sind und immer nur so viel Lösungsmittel ausfließen kann, als das Papier nachzusaugen vermag, braucht man den Zufluß nicht zu regulieren.

Das Filter wird in einem Trockenschrank getrocknet, mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid übersprüht und zeigt dann einen scharfen Ring von Berlinerblau. Die Innenfläche des Kreises ist vollkommen frei von Eisenionen und bleibt daher beim Übersprühen mit Kaliumferrocyanidlösung ungefärbt.

Die Fläche des Ringes von der Dicke eines Bleistiftstriches ist nicht größer als die eines üblichen Tüpfelfleckes. Selbst bei einer Ringbreite von 1 mm beträgt der Ringflächeninhalt weniger als 70 mm² und entspricht einem Tüpfelfleck von 10 mm Durchmesser. Da aber die Ringzone bei den in der Mikroanalyse üblichen Konzentrationen wesentlich schmaler ist (0,1 bis 0,3 mm und darunter!), bleibt die Fläche des Kreisringes noch weit kleiner. Dies bedeutet, daß im Kreisring die Konzentration der Ionen sogar größer ist als im ursprünglichen Tüpfelfleck. Die meisten Reaktionen gelingen in dieser Ringform deutlicher als im Tüpfelfleck. Darüber soll zu gegebener Zeit gesondert berichtet werden.

Will man in dieser Kreiszone auf mehrere Ionen prüfen, die mit dem angewandten Lösungsmittel wandern, so teilt man nach dem Trocknen das Filter mit einer Schere in so viele Sektoren, als man Nachweisreaktionen auszuführen wünscht. Da der Kreisring einen Umfang von annähernd 70 mm hat, kann man bis zu zehn Sektoren getrennt verwenden. Man erhält dann nach dem Entwickeln mit den entsprechenden Reagenzien auf den einzelnen Filterpapiersektoren Kreisbogen von etwa 7 mm Länge. Bei der Ausführung der einzelnen Nachweise ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die in einer scharfen Zone gesammelten Substanzen nicht durch aufgebrauchte Reagenzien verwaschen werden, da dies natürlich die Empfindlichkeit herabsetzen würde.

Über die Empfindlichkeit so durchgeführter Tüpfelreaktionen läßt sich ganz allgemein folgendes sagen: Reicht die Konzentration eines Ions in einem Probetropfen für eine übliche Tüpfelreaktion aus, so läßt sich auch nach dem Auswaschen in einem aliquoten Teil der Ringzone der Nachweis führen.

Anwendungsbeispiele.

Einige typische Beispiele sollen die mannigfaltige Anwendbarkeit dieser Ringofenmethodik dartun.

1. Mehrere Nachweise in einem Tropfen:

Der Probetropfen wird auf das Rundfilter aufgebracht, mit einem geeigneten Lösungsmittel in die Ringzone ausgewaschen, getrocknet und das Filter in so viele Sektoren zerteilt, als Nachweisreaktionen vorgesehen sind. Dies wird namentlich dann von Vorteil sein, wenn in einem Tropfen auf mehrere Ionen geprüft werden soll, die ohne vorhergehende Trennung nachgewiesen werden können, oder wenn man auf ein Ion nach mehreren Methoden prüfen will und nur über einen Probetropfen verfügt.

Modellbeispiel: Cu, Fe, Ni; Lösungsmittel: 0,1-n Salzsäure.

2. Trennung zweier Ionen oder zweier Gruppen von Ionen:

Modellbeispiel: Cu; Fe, Ni.

Das Rundfilter mit dem Probetropfen wird in die oben beschriebene Glasapparatur (Abb. 1) eingespannt und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff in der beschriebenen Weise als Sulfid fixiert. Hierauf wird das Filter auf den Heizblock des Ringofens aufgelegt und mit 0,1-n Salzsäure ausgewaschen. Durch den Niederschlag von Kupfersulfid werden die Poren des Filterpapiers teilweise verlegt, wodurch das Auswaschen sehr erschwert wird. Daher ist es vorteilhaft, einen Tropfen Alkohol aufzubringen und gleich darauf mit 0,1-n Salzsäure alles Eisen und Nickel in die Ringzone auszuwaschen. Dies nimmt ungefähr 1 bis 2 Minuten in Anspruch. Hernach wird mit einem 12-mm-Lochisen auf einer geeigneten Unterlage der Tüpfelfleck, der alles Kupfersulfid enthält, aus dem vorher getrockneten Filter gestantzt. Das Filter selbst wird in mehrere Sektoren zerschnitten, in denen man die einzelnen Ionen nachweist: z. B. das Eisen durch Besprühen mit Kaliumferrocyanidlösung, das Nickel mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung und nachfolgendem Entwickeln über Ammoniak.

Der auf dem kleinen Filterpapierscheibchen von 12 mm Durchmesser befindliche Kupfersulfidniederschlag wird in geeigneter Weise gelöst, am besten mit Bromsalzsäuredämpfen. Das Kupfer wird dann auf dem Scheibchen z. B. mit α -Benzoinoxim nachgewiesen.

Wenn in dem aufgelösten Niederschlag mehrere Ionen nachzuweisen sind, empfiehlt es sich, diese gleichfalls in eine Ringzone auszuwaschen. Dazu wird das Filterpapierscheibchen möglichst zentral auf ein frisches Rundfilter aufgelegt, mit einem Tröpfchen eines geeigneten Lösungsmittels benetzt und so auf den Ringofen gelegt, daß das kleine Scheibchen genau unter das Glasführungsröhrchen *Gl* zu liegen kommt. Dann werden mit dem Lösungsmittel — wie vorher bei der Trennung beschrieben — alle auf dem Filterscheibchen befindlichen Substanzen in das darunter liegende Filter gewaschen. Sie bilden dort gleichfalls eine scharfe Ringzone. Das Rundfilter kann nach dem Trocknen wieder in mehrere Sektoren zerschnitten werden, in denen die einzelnen Ionen durch geeignete Reaktionen nachzuweisen sind.

3. Trennung in drei Gruppen:

Modellbeispiel: Pb; Sb; Fe, Ni.

Man fällt mit Schwefelwasserstoff, wäscht mit 0,1-n Salzsäure aus, trocknet und stanzt den Tüpfelfleck aus. Der Nachweis der in 0,1-n Salzsäure löslichen Anteile (Eisen, Nickel) erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben.

Das Filterpapierscheibchen wird auf ein neues Rundfilter möglichst zentral aufgelegt, mit einem Tröpfchen einer Lösung von gelbem Schwefelammonium angetupft und auf den Ringofen gelegt. Nunmehr wird mit gelbem Schwefelammonium so lange ausgewaschen, bis alle darin löslichen Anteile — hier das Antimonsulfid — gelöst, in das untere Filter eingesaugt und dort in der äußeren Ringzone konzentriert sind; dies ist mit 10 bis 15 Tropfen erreicht, was kaum mehr als 2 bis 3 Minuten beansprucht. Filter und Scheibchen werden hierauf getrocknet, das auf dem Scheibchen zurückgebliebene Bleisulfid wird in üblicher Weise gelöst und am Papier nachgewiesen. Das Antimon befindet sich in der äußeren Ringzone als scharf ausgebildeter kreisförmiger Strich wieder als Antimonsulfid und kann dort identifiziert werden. Das Filter kann, wenn nötig, wieder in mehrere Sektoren zerschnitten werden, auf denen man die einzelnen Ionen dieser Gruppe nachweisen kann.

Da Fällungsmittel (gasförmig oder flüssig) und Lösungsmittel variiert und mit den einzelnen Trennungsoperationen — Auswaschen, Ausstanzen, in ein zweites Filter Waschen — in mannigfaltiger Art kombiniert werden können, ist es möglich, eine größere Zahl von Ionen in einem einzigen Tropfen in mehrere Gruppen zu trennen und dann nachzuweisen. Man muß natürlich darauf achten, daß die in einer Gruppe befindlichen Ionen sich bei der Identifizierung gegenseitig nicht stören; doch ist dies ja eine Forderung jedes Trennungsganges. Namentlich für spezielle Zwecke, wenn es sich darum handelt, nur auf eine beschränkte Zahl von Ionen zu prüfen, wird mit dieser Methodik ein geeigneter Analysengang gefunden werden können. Bereits im Gang befindliche Versuche werden zeigen, daß sich auch für eine größere Zahl von Ionen ein Trennungsgang mit dieser Arbeitstechnik entwickeln läßt.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue einfache Arbeitstechnik zur Trennung von Ionen oder Ionengruppen in einem einzigen Tropfen beschrieben. Dazu wurden zwei Geräte entwickelt: Eines dient für die einfache Durchführung von Fällungen mit gasförmigen Reagenzien auf Filterpapier. Ein als Ringofen bezeichnetes Gerät eignet sich, die löslichen Substanzen aus einem Tüpfelfleck auszuwaschen und in einer scharf begrenzten ringförmigen Zone zu konzentrieren, wo man sie nachweisen kann. Modellbeispiele zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Summary.

A new simple method is given for separating ions or groups of ions in a single drop. Two pieces of equipment have been developed for this purpose. One serves for the simple conduct of precipitations on filter paper with gaseous reagents. An apparatus, designated as a ring oven, is designed to wash the soluble materials from a spot fleck and to concentrate them in a sharply bounded circular zone, where they can be detected. The utility of the procedure is demonstrated by typical examples.

Résumé.

On décrit une nouvelle technique pour la séparation des ions ou des groupes d'ions sur une seule goutte. Pour cela, on a mis au point deux dispositifs. L'un sert pour exécuter les précipitations sur papier-filtre avec des réactifs gazeux; l'autre sert de four annulaire et permet d'éliminer les substances solubles d'une tache obtenue à la goutte et de concentrer en une zone annulaire bien délimitée où la recherche peut se faire. Des exemples montrent l'applicabilité du procédé.

Literatur.

¹ *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests. 3. Aufl., S. 29. New York-Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1947.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Zur Mikroanalyse von Germanium*.

Von

Gertrude Bartelmus und Friedrich Hecht.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Dezember 1953.)

Vor einiger Zeit berichteten wir¹ über mikrogravimetrische Bestimmungsmethoden des Germaniums, bei denen wir die Verbindungen der Germanium-12-molybdänsäure mit 8-Oxychinolin, Pyridin und Cinchonin benützt hatten. In Fortsetzung des Zieles, Erfahrungen für die beabsichtigte Bestimmung von Spuren Germanium in Mineralen zu sammeln (vgl. ⁵), untersuchten wir *makro- und mikroanalytisch* die Bestimmbarkeit des Germaniums mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin, seine Fällbarkeit mit Thioacetamid an Stelle von Schwefelwasserstoff und die Destillation des Germanium(IV)-chlorids.

A. Bestimmung mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin.

Nicht nur 8-Oxychinolin, sondern auch „Dibromoxin“ gibt mit dem Germanododekamolybdat-Anion eine (hellgelb gefärbte) Verbindung, die in stark salzsaurer Lösung schwer löslich ist. Mit Molybdat-Ion allein bildet Dibromoxin in schwach mineralsaurem Medium (noch in 1-n salzsaurer Lösung) einen anfangs orangeroten, später braun werdenden Niederschlag.

I. Makroanalyse.

Die neutrale Germanium(IV)-chloridlösung (etwa 2 ml Volumen) wurde in einem Jenaer Becherglas mit 3 ml einer frisch bereiteten, wäßrigen, 5%igen Ammoniummolybdatlösung versetzt und mit 1 ml 2-n Schwefelsäure angesäuert. Nach 10 Minuten wurde mit Wasser auf

* Herrn Univ.-Prof. Dr. Adolf Franke zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet!

10 ml verdünnt. Nach anschließender Zugabe von 5 ml konz. Salzsäure wurden unter kräftigem Schwenken des Becherglases 5 ml Dibromoxinreagens zugetropft. Dieses Reagens enthielt 0,6 g Dibromoxin in 100 ml Salzsäure (1:1) gelöst. Als Waschflüssigkeit diene eine Lösung aus 10 ml Wasser, 5 ml konz. Salzsäure und 1 ml Dibromoxinreagens. Nach dreimaligem Dekantieren des Niederschlages mit je 10 ml Waschflüssigkeit wurde er mit insgesamt 30 ml Waschflüssigkeit in einen Sintertiegel gespült und hierauf bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bei Einhaltung dieser Fällungsvorschrift kommt es in Abwesenheit von Germanium praktisch nie zum Auftreten einer Trübung oder eines Molybdändibromoxin-Niederschlages. Der Versuch, eine der Oxinphosphormethode nach *Scharer*² analoge Reagenslösung aus Ammoniummolybdat, Dibromoxin und Salzsäure herzustellen, mißlang, da beim Eingießen dieser Lösung in Wasser auch in Abwesenheit von Germanium sofort ein orangeroter Niederschlag ausfiel, der auch mit mehr Salzsäure nicht mehr gelöst werden konnte. In den äußerst seltenen Fällen, wo auch die Zugabe des *hier erprobten* Fällungsreagens zur salzsauren Germaniumlösung die Bildung eines orangeroten, später braunen Niederschlages (eines Reaktionsproduktes zwischen Molybdän und Dibromoxin) bewirkt, ist die Bestimmung ohneweiters zu verwerfen. Die bei Berührung des Filtrates mit Wasser auftretende Trübung bzw. Niederschlagsbildung geht jedoch nicht auf eine unvollständige Fällung des Germaniums zurück, sondern auf die Bildung eines Molybdändibromoxinates in schwach saurer Lösung, wodurch aber die Germaniumbestimmung nicht mehr beeinflußt wird.

Tabelle 1. Makrobestimmungen.

Empirischer Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0228₉.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Dibromoxin- germanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in mg
1,00	43,1	0,987	— 0,013
1,00	44,0	1,007	+ 0,007
1,00	43,2	0,989	— 0,011
1,00	40,8	0,934	— 0,066
1,00	41,9	0,959	— 0,041
1,00	43,0	0,984	— 0,016
1,00	44,1	1,010	+ 0,010
1,00	44,3	1,014	+ 0,014
1,00	43,3	0,991	— 0,009
1,00	45,2	1,034	+ 0,034
1,00	44,0	1,007	+ 0,007
1,00	43,2	0,989	— 0,011
1,00	44,6	1,021	+ 0,021
1,00	44,1	1,010	+ 0,010

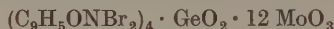
Bei Erhöhung der Säurekonzentration, d. h. Ausfällung der Heteropolysäure des Germaniums mit Dibromoxin aus noch stärker salzsaurer Lösung, war die Fällung bei weitem nicht mehr vollständig.

Die Tabelle 1 zeigt die bei unseren Testbestimmungen erhaltenen Werte.

Dem empirisch ermittelten Umrechnungsfaktor ähnlich wäre ein theoretischer = 0,0233₀, der sich von der folgenden Formel ableitet:



Nach den Befunden von *Dupuis* und *Duval*³ für Oxingermano-12-molybdat käme gegebenenfalls folgende Formel in Frage:



mit einem theoretischen Umrechnungsfaktor = 0,0238₅ für Germanium.

II. Mikroanalyse.

Die Mikrobestimmungen wurden in Berliner 20-ml-Porzellantiegeln ausgeführt, die zuvor zusammen mit Porzellanfilterstäbchen gewogen worden waren.

Die Germanium(IV)-chloridlösung, deren Volumen 1 ml betrug, wurde mit 0,3 ml 3%iger Ammoniummolybdatlösung und 0,3 ml 2-n Schwefelsäure versetzt und nach 10 Minuten Wartezeit mit Wasser auf 4 ml verdünnt. Hierauf wurden 2 ml konz. Salzsäure und 2 ml Dibromoxinreagens zugefügt, nach 1 bis 2 Stunden unter vorausgehender mehrmaliger Dekantation, ähnlich wie bei der Makrobestimmung, jedoch unter Anwendung adäquater Mengen Waschflüssigkeit, filtriert und schließlich der Porzellantiegel samt Filterstäbchen und Niederschlag getrocknet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Mikrobestimmungen.

Empirischer Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0228₉.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Dibromoxin- germanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in mg
0,250	11,010	0,252	+ 0,002
0,250	10,721	0,245	— 0,005
0,250	10,945	0,250 ₅	+ 0,000 ₅
0,250	11,103	0,254	+ 0,004
0,250	10,969	0,252	+ 0,002
0,250	11,250	0,257 ₅	+ 0,007
0,250	11,002	0,252	+ 0,002
0,250	10,839	0,248	— 0,002
0,250	11,680	0,267	+ 0,017
0,250	11,137	0,255	+ 0,005
0,250	11,342	0,260	+ 0,010
0,250	11,756	0,269	+ 0,019

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß die Methode der Fällung reiner Ge(IV)-chloridlösungen mit Dibromoxin als gravimetrische Endbestimmungsmethode sowohl zur Makro- als auch zur Mikroanalyse geeignet ist.

B. Fällung von Germanium als Germanium(IV)-sulfid und anschließende photometrische Bestimmung.

Von *Fischer* und *Keim*⁴ wurde ein Verfahren angegeben, um Germanium unter Zusatz von Quecksilber(II)-nitrat als Spurenfänger mit Schwefelwasserstoff als Disulfid zu fällen und anschließend kolorimetrisch mit Hilfe der bekannten Molybdänblaureaktion („Heteropolyblau“) zu bestimmen.

Wir überprüften diese Methode. Das Germanium(IV)-sulfid wurde in konz., kieselsäurefreiem Ammoniak gelöst und die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in eine Platinschale übergesaugt. Die ammoniakalische Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und die Oxydation mit 1 ml konz. Salpetersäure p. a. an Stelle von Wasserstoffperoxyd ausgeführt. Nach neuerlichem Eindampfen und Lösen des Rückstandes in Wasser folgte die photometrische Bestimmung. Wie inzwischen von *Bradacs*, *Ladenbauer* und *Hecht*⁵ mit Hilfe des radioaktiven Isotops Germanium 71 bewiesen werden konnte, ist das in dieser Weise entstandene Germaniumdioxyd nicht völlig in Wasser löslich. Demgemäß waren die bei unseren Versuchen gefundenen photometrischen Germaniumwerte durchwegs etwas niedriger als die mit reinen Natriumgermanatlösungen erhaltenen Werte. Nur in seltenen Fällen wurde eine Fehlergrenze von $\pm 10\%$ bei der Sulfidfällung und anschließenden photometrischen Bestimmung unterschritten.

Bei der photometrischen Analyse reiner Germanatlösungen bedienen wir uns sowohl des Verfahrens von *Fischer* und *Keim*⁴ als auch der Methode von *Geilmann* und *Brünger*⁶. Beide Arbeitsweisen benützen für die Reduktion der Germaniummolybdänsäure Hydrochinon und eine Carbonat-Sulfitmischung. Die erstgenannte Methode eignet sich für Mengen von 6 bis 14 μg Germanium, die zweitgenannte für rund 50 bis 500 μg Germanium. Wir arbeiteten mit dem bekannten „Havemann-Kolorimeter“ unter Benützung eines Rotfilters. *Fischer* und *Keim* fanden bei ihren kolorimetrischen (nicht photometrischen) Messungen bei Anwesenheit von 8 bis 20 μg Germaniumdioxyd* Abweichungen von $\pm 1\mu\text{g}$, was wir ungefähr bestätigt fanden ($\pm 5\%$ Abweichung). Bei unseren photometrischen Bestimmungen höherer Germaniumkonzentrationen (1 bis 10 μg Ge/ml) nach dem Verfahren von *Geilmann* und *Brünger* waren die prozentualen Abweichungen bei 10 μg Ge/ml von derselben Größenordnung, jedoch bei niedrigeren Germaniumkonzentrationen sogar kleiner.

C. Germanium(IV)-sulfidfällung mit Thioacetamid.

Thioacetamid wurde von *Barber* und *Grzeskowiak*⁷ als Fällungsreagens an Stelle von Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse verwendet. Bei der Zersetzung der Thioacetamidlösung bildet sich Schwefelwasserstoff. *Flaschka* und *Jakobljewich*⁸ benützten Thioacetamid zur quantitativen Fällung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

* Bei Verwendung reiner Germanatlösungen.

Wir konnten nun feststellen, daß auch Germanium(IV)-sulfid mit Thioacetamid in leicht filtrierbarer Form ausfällbar ist.

Für die Analysen wurde eine Germanium(IV)-Lösung in folgender Weise hergestellt: Germaniumdioxid, das 4 Stunden lang bei 100° getrocknet worden war, wurde in eine Platinschale eingewogen und nach Zugabe von dest. Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Reines Germaniumdioxid löst sich in Wasser vollständig auf. Die erhaltene Lösung wurde in einen Meßkolben übergespült. Durch Eindampfen einer bestimmten Menge der Lösung und Glühen des Rückstandes zu Germaniumdioxid wurde der Gehalt der Lösung an Germanium ermittelt.

Als Fällungsreagens bewährte sich eine 4%ige wäßrige Thioacetamid-Lösung. 1 mg Germanium benötigt theoretisch 2,07 mg Thioacetamid zur Fällung. Für die Lösung des Germanium(IV)-sulfids wurde kiesel-säurefreie, wäßrige Ammoniaklösung benützt, die in paraffinierten Flaschen aufbewahrt wurde⁴.

1. Makroanalytische Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Eine Germanium(IV)-sulfidfällung mit Thioacetamid aus siedender, schwefelsaurer Lösung erwies sich als unbrauchbar. Hingegen gelang die Fällung in der Kälte.

Tabelle 3. Makrobestimmungen.

GeO ₂ in mg		Differenz in	
angewendet	gefunden	mg	%
24,81	25,09	+ 0,28	+ 1,1
24,81	24,50	— 0,31	— 1,2
24,81	24,97	+ 0,16	+ 0,6
24,81	24,99	+ 0,18	+ 0,7
24,81	25,03	+ 0,22	+ 0,9
19,85	19,91	+ 0,06	+ 0,3

Die Germanium(IV)-chloridlösung mußte nach der Zugabe des Thioacetamids 6-n schwefelsauer sein. Die nötige Schwefelsäure wurde unter Kühlung zugesetzt. Die kalte Lösung wurde mit 4%iger, wäßriger Thioacetamidlösung vorsichtig überschichtet, wobei für je 10 mg Germaniumdioxid 3,5 ml des Thioacetamidreagens angewendet wurden. Das Endvolumen betrug schließlich etwa 60 ml. Die Fällung wurde unter einer Glasglocke aufbewahrt. Nach 24 bis 36 Stunden, wenn die Lösung bereits einen intensiven Geruch nach Schwefelwasserstoff aufwies, wurde sie mittels eines Porzellanfilterstäbchens vom Niederschlag abgesaugt. Als Waschflüssigkeit für den Niederschlag diente 6-n Schwefelsäure, die etwas Thioacetamid enthielt. Den zuletzt mit Alkohol von der anhaftenden Schwefelsäure befreiten Sulfidniederschlag lösten wir in konz.,

kieselsäurefreiem Ammoniak und saugten die Lösung durch das Filterstäbchen in eine Platinschale über. Die Wände des Becherglases wurden mit heißem Wasser sehr gut nachgespült. Nach Einengen der Lösung in der Platinschale oxydierten wir den trockenen Rückstand mit 1 ml chloridfreier Salpetersäure. Nach neuerlichem Eindampfen wurde der Rückstand bei 900° geglüht. Die in Tabelle 3 angeführten Versuchsergebnisse erweisen das beschriebene makroanalytische Verfahren als brauchbar.

2. Makroanalytische Fällung aus ammoniakalischer Lösung.

Wird eine ammoniakalische Germanium(IV)-Lösung mit Thioacetamid versetzt und kurz aufgeköcht, so bildet sich bei der Zersetzung des Thioacetamids lösliches Thiogermanat. Daraus kann durch Zugabe starker Säuren Germanium(IV)-sulfid ausgefällt werden.

Die chloridfreie neutrale Germanium(IV)-chloridlösung wurde mit 3 bis 4 ml konz. Ammoniak versetzt und hierauf zum Kochen erhitzt. Dann fügten wir überschüssige* 2%ige Thioacetamidlösung zu. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, bis sie 6-n schwefelsauer war. Die Säure mußte unter Kühlung zugefügt werden, da das Germanium(IV)-sulfid in der Wärme beträchtlich löslich ist. Nach Stehen der Fällung über Nacht wurde in der unter C, 1 beschriebenen Weise filtriert und weiter gearbeitet. Das bei diesem Vorgang erhaltene Sulfid ist rein weiß und sieht ähnlich wie Silberchlorid aus.

Die Tabelle 4 zeigt, daß dieses Fällungsverfahren nicht sehr befriedigende Werte gibt.

Tabelle 4. Makrobestimmungen.

GeO ₂ in mg		Differenz in	
angewendet	gefunden	mg	%
29,95	29,80	— 0,15	— 0,5
29,95	29,60	— 0,35	— 1,2
29,70	29,29	— 0,41	— 1,4
14,97	14,80	— 0,17	— 1,1
14,85	14,00	— 0,85	— 5,6
59,4	60,0	+ 0,6	+ 1,0
59,4	59,1	— 0,3	— 0,5

3. Makroanalytische Fällung aus salzsaurer Lösung.

Die Möglichkeit der Fällung in der Hitze scheidet wegen der Flüchtigkeit des Germanium(IV)-chlorides (Siedepunkt 83°) aus. Es mußte daher in der Kälte gefällt werden.

* Für je 10 mg GeO₂ 2,5 ml Thioacetamidreagens, was nach späteren Erfahrungen ein nicht ganz ausreichender Überschuß war.

Die neutrale Natriumgermanatlösung war mit so viel Salzsäure zu versetzen, daß deren Konzentration nach Zugabe des Fällungsreagens drei- bis vierfacher Normalität entsprach. Das Endvolumen betrug 50 ml; bei größeren Germaniumgehalten, z. B. 100 mg GeO_2 , 100 ml. Für ein Volumen von 50 ml wurden 15 bis 20 ml konz. Salzsäure p. a. in kleinen Mengen unter dauernder guter Wasserkühlung zugegeben und hierauf entlang der Becherglaswand vorsichtig die 4%ige wäßrige Thioacetamidlösung zufließen gelassen, so daß sie die salzsaure Lösung überschichtete. Für je 10 mg Germaniumdioxyd wendeten wir 3,5 ml Reagenslösung (einen ausreichenden Überschuß) an. Nach 36stündigem Stehen wurde die Lösung mittels eines Porzellanfilterstäbchens abgesaugt und der Niederschlag mit kalter 6-n Schwefelsäure chloridfrei gewaschen*. Dann wurde noch zweimal mit je 5 ml Alkohol zur Entfernung der Hauptmenge der Schwefelsäure gewaschen, das Germanium(IV)-sulfid in einigen Milliliter konz., kieselsäurefreiem Ammoniak gelöst und die Lösung durch ein Filterstäbchen in eine Platinschale übergesaugt (mehrmaliges Nachspülen mit heißem Wasser). Die letzte Waschflüssigkeit

Tabelle 5. Makrobestimmungen.

GeO_2 in mg		Differenz in	
angewendet	gefunden	mg	%
29,69	29,86	+ 0,17	+ 0,6
29,69	30,00	+ 0,31	+ 1,0
29,78	29,74	— 0,04	— 0,13
29,78	29,73	— 0,05	— 0,16
29,78	29,76	— 0,02	— 0,07
29,78	29,55	— 0,23	— 0,8
29,78	29,81	+ 0,03	+ 0,1
29,78	29,71	— 0,07	— 0,2
24,75	25,00	+ 0,25	+ 1,0
24,75	24,79	+ 0,04	+ 0,16
24,75	24,97	+ 0,22	+ 0,9
24,75	24,79	+ 0,04	+ 0,16
24,75	24,77	+ 0,02	+ 0,08
24,75	24,97	+ 0,22	+ 0,9
24,75	24,89	+ 0,14	+ 0,6
24,75	24,44	— 0,31	— 1,2
14,85	14,87	+ 0,02	+ 0,13
14,89	14,73	— 0,16	— 1,1
14,89	14,86	— 0,03	— 0,2
14,89	14,76	— 0,13	— 0,9
49,50	49,99	+ 0,49	+ 1,0
49,50	49,69	+ 0,19	+ 0,4
99,00	98,82	— 0,18	— 0,2
99,00	98,61	— 0,39	— 0,4

* Prüfung mit salpetersaurer Silbernitratlösung.

durfte keine ammoniakalische Reaktion mehr zeigen. Nach Eindampfen auf dem Wasserbad oxydierten wir den trockenen Rückstand mit 1 ml chloridfreier konz. Salpetersäure. Nach abermaligem Eindampfen wurde der Rückstand bei nicht mehr als 900° geglüht.

Die Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der makroanalytischen Bestimmungsmethode, die sich solcherart als brauchbar erwies.

4. Mikroanalytische Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Für die Mikrofällungen muß das verwendete Thioacetamid besonderen Reinheitsansprüchen genügen. Aus Acetamid durch Umsetzung mit Phosphorpentasulfid dargestelltes Präparat enthält stets Verunreinigungen durch diese Substanz. Diese geringen Mengen haften hartnäckig dem Germaniumsulfidniederschlag an und werden bei einer nachfolgenden Fällung als Oxingermano-12-molybdat mitgefällt, so daß die gefundenen Germaniumwerte immer zu hoch ausfallen. Während wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser nicht genügend reines Thioacetamidpräparat lieferte, gelang dies durch Extraktion einer wäßrigen Thioacetamidlösung mit Äther und Wiederholung der Extraktion.

Die neutrale Natriumgermanatlösung hatte ein Volumen von nur wenigen Milliliter und enthielt bis zu 0,5 mg Germanium. Die Schwefelsäurekonzentration war so berechnet, daß sie nach Zufügen des Fällungsreagens sechsfacher Normalität entsprach. Die Lösung wurde in einem Jenaer Mikrobecher mit 1,5 ml 5%iger wäßriger Thioacetamidlösung überschichtet (kleinere Reagensmengen bewirkten unvollständige Ausfällung des Germaniumsulfids) und 24 bis 36 Stunden unter einer Glasglocke stehen gelassen*. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit saugten wir dann durch ein Glasfilterstäbchen (mit Sinterfläche), das mit der Absaugkapillare verschmolzen war, ab**. Das Germanium(IV)-sulfid wurde mit mehreren kleinen Portionen 6-n Schwefelsäure, der ein wenig Thioacetamidlösung zugefügt worden war, gewaschen und hierauf in 1 ml konz. Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde durch dasselbe Filterstäbchen unter ausreichendem Nachspülen mit schwach ammoniakalischem Wasser in einen Platintiegel übergesaugt und darin auf dem Wasserbad eingedampft. Den Trockenrückstand oxydierten wir mit einigen Tropfen konz. chloridfreier Salpetersäure. Nach nochmaligem Eindampfen wurde der Rückstand in heißem Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit durch ein gleichartiges (angeschmolzenes) Glasfilterstäbchen abgezogen, um gegebenenfalls ausgeschiedenen Schwefel zurück-

* Nach der ersten oder längstens zweiten Stunde zeigte sich an der Berührungsfläche der Germanium(IV)- und der Reagenslösung bereits eine Trübung von Germanium(IV)-sulfid.

** Bei Verwendung von Gummischlauch-Verbindungsstücken erhielten wir regelmäßig zu niedrige Germaniumwerte.

zuerhalten. Die Endbestimmung erfolgte dann nach der Oxinmethode (Fällung und Wägung als Oxingermano-12-molybdat¹).

Die nach dieser Arbeitsvorschrift erhaltenen Resultate sind aus Tabelle 6 ersichtlich und beweisen die Anwendbarkeit der *Sulfidfällung* des Germaniums mit *Thioacetamid* aus *schwefelsaurer Lösung* bei *nachfolgender Bestimmung als Oxingermano-12-molybdat im Mikromaßstab*.

Tabelle 6. Mikrobestimmungen.

Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0280,.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Oxingermanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in mg
0,250	8,721	0,245	— 0,005
0,250	8,480	0,238	— 0,012
0,125	4,321	0,121	— 0,004
0,125	4,144	0,116	— 0,009
0,050	1,644	0,046	— 0,004
0,050	1,921	0,054	+ 0,004
0,050	1,826	0,051	+ 0,001
0,050	1,771	0,050	± 0,000

D. Destillation von Germanium(IV)-chlorid und nachfolgende Germaniumbestimmung.

Das Abdestillieren des Germaniumtetrachlorids aus Lösungen kann zur Trennung des Germaniums von Fremdstoffen und zu seiner Anreicherung dienen. Die Zugabe eines großen Überschusses an konz. Salzsäure zu Germanat bewirkt eine Gleichgewichtseinstellung, die die Bildung des Tetrachlorids begünstigt. Neben Antimon und Selen bildet auch Arsen ein flüchtiges Chlorid, das bei der Destillation das Germaniumchlorid begleiten kann. Eine Trennung beider Chloride kann dadurch erreicht werden, daß in Gegenwart eines großen Chlorüberschusses die Bildung des Arsentrichlorids weitestgehend verhindert wird:



Dennis und *Papish*⁹ schlugen deshalb die Destillation im Chlorstrom vor. Verbessert wurde diese Methode von *Johnson* und *Dennis*¹⁰, die im Chlorstrom das Germanium vom Arsen durch fraktionierte Destillation trennten. Auch festes Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat als Oxydationsmittel können die Bildung von Arsentrichlorid verhindern. *Dennis* und *Papish*¹¹ bezweifelten allerdings die Vollständigkeit dieser Trennung. Neuerdings konnte jedoch *Slazka*¹² feststellen, daß die Trennung in Gegenwart dieser Oxydationsmittel in der Tat vollständig verläuft.

Eine andere Trennungsmethode wurde von *Fischer* und *Keim*⁴ ausgearbeitet, wonach die Destillation aus stark salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kupfer ausgeführt wird.

Für den Fall der Abwesenheit störender Elemente schlugen *Geilmann* und *Brünger*^{13, 6} die Destillation im Kohlendioxydstrom vor. Das Kohlendioxyd übernimmt dabei die Rolle eines Trägergases und erleichtert das Abdestillieren des Germaniumtetrachlorids.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Destillationsmethode der letztgenannten Autoren zunächst für Germaniummengen, die größer als 1 mg waren, nachgeprüft.

I. Makroanalyse.

1. Destillation.

Die 3- bis 4-n salzsaure Germanium(IV)-chloridlösung wurde in dem von *Geilmann* und *Brünger*¹³ angegebenen Destillationsapparat unter Durchleiten von Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt. Die eisgekühlte Vorlageflüssigkeit (1 ml) richtete sich nach der weiteren Aufarbeitung des Destillates. Die Flüssigkeitsmenge im Destillationskolben betrug rund 50 ml. Nach Abdestillieren von 25 ml wurde die Vorlage, in deren Füllung das Ablaufrohr des Kühlers eintauchen mußte, gewechselt. Es wurden dann neuerlich 5 ml konz. Salzsäure in den Destillationskolben gegeben. Dann wurden nochmals 5 bis 10 ml Flüssigkeit abdestilliert und gesondert aufgefangen. Die Destillation war stets nach 20 Minuten beendet. In der zweiten Vorlageflüssigkeit fanden wir nur äußerst selten Germanium.

2. Bestimmung des Germaniums im Destillat.

a) Fällung mit Thioacetamid.

Bei diesen Versuchen gingen wir von 10 bis 50 mg Germaniumdioxyd aus und verwendeten 1 ml 3-n Salzsäure als Vorlageflüssigkeit. Im Destillat wurde mit Natronlauge bekannten Titors die Acidität bestimmt und so korrigiert, daß nach Zugabe des Fällungsreagens die Normalität an Salzsäure 3 bis 4 war. Für je 10 mg Germaniumdioxyd wurden 3,3 ml 4%ige wäßrige Thioacetamidlösung zugefügt. Der weitere Analysen-

Tabelle 7. Makrobestimmungen.

GeO ₂ in mg		Differenz in	
angewendet	gefunden	mg	%
24,81	24,51	— 0,30	— 1,2
24,81	24,67	— 0,14	— 0,6
24,81	24,69	— 0,12	— 0,5
24,81	24,77	— 0,04	— 0,2
49,62	49,53	— 0,09	— 0,2
49,62	48,56	— 1,06	— 2,1
9,92	9,68	— 0,24	— 2,4
9,92	9,91 ₅	— 0,01	— 0,1

gang war der im Abschnitt C, 3 beschriebene. Tabelle 7 führt die so erhaltenen Resultate an, die teilweise gut waren, in einigen Fällen jedoch Abweichungen von -1 bis -2% zeigten.

b) Fällung als Oxingermano-12-molybdat.

Bei diesen Versuchen wurde 1 mg Germanium und — als eisgekühlte Vorlageflüssigkeit — 1 ml 3%ige Ammoniummolybdatlösung verwendet. Die Neutralisation des Destillates erfolgte mit Kalilauge p. a., deren Prüfung allerdings die Anwesenheit einer geringen Verunreinigung, wahrscheinlich Kieselsäure, ergab, die bei der anschließenden Fällung mit Oxinmolybdatreagens¹ die Bildung geringer Niederschlagsmengen verursachte.

Die Werte der Tabelle 8 fielen demgemäß sämtlich um 2 bis 7% zu hoch aus.

Tabelle 8. Makrobestimmungen.

Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0300₃.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Oxin- germanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in m
0,983	33,4	1,003	+ 0,020
0,983	35,0	1,051	+ 0,068
0,983	33,8	1,013	+ 0,030
0,983	35,07	1,053	+ 0,070
0,983	33,84	1,016	+ 0,033
0,983	34,7	1,042	+ 0,059
0,983	33,5	1,006	+ 0,023

c) Fällung als Pyridingermano-12-molybdat¹.

Als Vorlageflüssigkeit diente 1 ml (eisgekühlte) 3-n Salzsäure. Die Neutralisation erfolgte mit Kalilauge p. a. unter steter Eiskühlung. Auch hier fielen, aus demselben Grunde wie bei der Oxingermanomolybdatmethode, die Werte zu hoch aus (Tabelle 9).

Tabelle 9. Makrobestimmungen.

Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0348₇.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Pyridin- germanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in mg
0,983	28,50	0,994	+ 0,011
0,983	28,47	0,993	+ 0,010
0,983	31,25	1,09	+ 0,107
0,983	31,1	1,08	+ 0,097
2,46	73,3	2,56	+ 0,10
2,46	72,8	2,54	+ 0,08
2,46	70,3	2,45	— 0,01

II. Mikroanalyse.

1. Destillation.

Für kleinste Mengen Germanium eignete sich die *Geilmann-Brünger*-sche Destillationsapparatur¹³ wegen ihrer zu großen Dimensionen nicht mehr. Es wurde daher eine Mikroapparatur nach Abb. 1 benützt. Der Fassungsraum des Destillationskölbchens betrug 20 ml. Zu der 3 ml betragenden neutralen Probelösung wurden 2 ml konz. Salzsäure zugefügt und langsam Kohlendioxyd durch die Lösung geleitet. Erst dann begann die Destillation unter Sieden, wobei nach Übergang der Hälfte der Flüssigkeit die Vorlage gewechselt wurde. Nach neuerlicher Zugabe von 2 ml Salzsäure (1:1) in das Destillationskölbchen wurde zur Kontrolle der Vollständigkeit in eine neue Vorlage abdestilliert. Die Gesamtdauer beider Destillationen war 10 bis 15 Minuten.

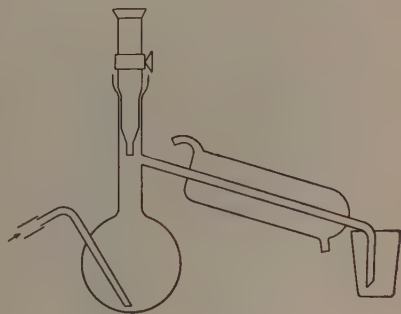


Abb. 1.

Als Vorlageflüssigkeit wurde bei der nachfolgenden Fällung als Oxin- oder Pyridingermano-12-molybdat eine 3%ige Ammoniummolybdatlösung verwendet, um schnelle Bildung der Germaniumheteropolysäure zu bewirken. Als Vorlage benützten wir einen Berliner 20-ml-Porzellantiegel mit außen glasierter Bodenfläche, der zusammen mit dem Porzellanfilterstäbchen gewichtskonstant getrocknet und gewogen worden war. Selbstverständlich wurde der Tiegel gut mit Eiswasser gekühlt. Das Ablaufrohr des Destillationskölbchens mußte in die Vorlageflüssigkeit hineinragen. Mitunter wurde eine vorübergehende Ausscheidung von Molybdänsäure im Vorlagegefäß beobachtet, die jedoch durch Schütteln des Tiegels während der weiteren Destillation wieder leicht in Lösung ging. Auch vorübergehende Blaufärbung der Lösung trat bisweilen auf.

Das salzsaure Destillat wurde mit kieselsäurefreiem Ammoniak neutralisiert. Als Indikator wurde wegen seiner starken Färbewirkung Phenolphthalein angewendet. Die Bildung der Germaniumheteropolysäure machte sich durch Gelbfärbung bemerkbar.

2. Bestimmung des Germaniums im Destillat.

a) Fällung als Oxingermano-12-molybdat.

Für die Destillation verwendeten wir maximal 0,5 mg Germanium, als Vorlageflüssigkeit 0,5 ml 3%iger Ammoniummolybdatlösung. Nach

der Neutralisation des Destillates wurde auf 12,5 ml verdünnt, der Porzellantiegel mit der Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und die Lösung tropfenweise mit 3,75 ml Oxinmolybdatreagens versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde mittels des vorher mitgewogenen Porzellanfilterstäbchens filtriert. Die Methode kann nach den in Tabelle 10 angeführten Ergebnissen der Testanalysen noch für Germaniummengen von bloß 50 μg als brauchbar gelten:

Tabelle 10. Mikrobestimmungen.

Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0300₃.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Oxin- germanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in mg
0,495	16,507	0,496	+ 0,001
0,495	16,685	0,501	+ 0,006
0,248	8,188	0,246	— 0,002
0,248	8,351	0,251	+ 0,003
0,248	7,976	0,240	— 0,008
0,124	4,114	0,124	± 0,000
0,124	4,450	0,134	+ 0,010
0,124	4,064	0,122	— 0,002
0,125	3,976	0,119	— 0,006
0,125	4,297	0,129	+ 0,004
0,125	3,900	0,117	— 0,008
0,125	4,255	0,128	+ 0,003

Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0280₇.

0,050	1,795	0,050	± 0,000
0,050	1,772	0,050	± 0,000
0,050	2,063	0,058	+ 0,008
0,050	1,662	0,047	— 0,003
0,050	1,773	0,050	± 0,000

b) Fällung als Pyridingermano-12-molybdat.

Als Vorlageflüssigkeit wendeten wir 1,5 ml 3%iger Ammoniummolybdatlösung an. Auch hier wurde das etwa 5,5 ml betragende Destillat mit kieselsäurefreiem Ammoniak neutralisiert. Hierauf wurden 2 ml 25%ige Ammoniumnitratlösung und 10 ml Salpetersäure ($D = 1,2$) zugefügt. Nach Erwärmen auf dem Wasserbad fällten wir das Germanium mit 1,5 ml einer gesättigten wäßrigen Pyridinnitratlösung. Im übrigen wurde genau, wie in unserer früheren Arbeit¹ angegeben, vorgegangen. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Testanalysen enthalten. Es folgt daraus, daß für Bruchteile eines Milligrammes Germanium die Oxin-germanomolybdatmethode vorzuziehen ist.

Tabelle 11. Mikrobestimmung.
Umrechnungsfaktor für Ge: 0,0348₇.

Ge angewendet in mg	Auswaage: Pyridin- germanomolybdat in mg	Daraus berechnet mg Ge	Differenz in mg
0,251	7,410	0,258	+ 0,007
0,251	7,564	0,264	+ 0,013
0,251	6,210	0,217	— 0,034
0,126	3,809	0,133	+ 0,007
0,126	3,584	0,125	— 0,001
0,126	3,057	0,107	— 0,019

Zusammenfassung.

Die Brauchbarkeit des Thioacetamids an Stelle von Schwefelwasserstoff für die Fällung des Germaniumsulfids (GeS_2) in der Makro- und Mikroanalyse wurde erwiesen.

Des weiteren wurde die Destillation des Germanium(IV)-chlorids im Kohlendioxydstrom (nach *Geilmann* und *Brünger*) nicht nur für die Makro-, sondern auch für die Mikroanalyse untersucht, wobei das Germanium im Destillat als Oxin-Germanododekamolybdat bestimmt wurde.

Die Fällung des Germaniums als Sulfid mit Schwefelwasserstoff und anschließende photometrische Bestimmung als Hetero-Molybdänblau ergab etwas zu niedrige Werte.

Für die gravimetrische Mikrobestimmung des Germaniums bewährte sich das 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin. Dieses bildet mit Germaniumdodekamolybdänsäure eine schwerlösliche Verbindung.

Summary.

The usefulness of employing thioacetamide in place of hydrogen sulfide for the precipitation of germanium sulfide (GeS_2) in macro- and microanalysis is shown. Furthermore, a study was made of the distillation of germanium (IV) chloride in a current of carbon dioxide (according to *Geilmann* and *Brünger*) not only for the macro- but also for microanalysis, in which the germanium in the distillate was determined as oxine-germanododecamolybdate. Somewhat too low values were obtained when the germanium was precipitated as sulfide by hydrogen sulfide followed by photometric determination as hetero-molybdenum blue. Excellent results were obtained by the use of 5,7 dibromo-8-hydroxyquinoline in the gravimetric determination of germanium. This reagent forms a difficultly soluble compound with germanium dodecamolybdic acid.

Résumé.

L'emploi de thioacétamide à la place d'hydrogène sulfuré pour la précipitation du sulfure de germanium GeS_2 en macro et en micro-analyse a été essayé. En outre, on a appliqué la distillation du chlorure de germanium-IV dans un courant de gaz carbonique (d'après *Geilmann* et *Brünger*) non seulement en macro- mais aussi en micro-analyse, méthode dans laquelle le germanium

peut être évalué dans le distillat à l'état de germanododécamolybdate d'oxine. La précipitation du germanium en sulfure avec l'hydrogène sulfuré et le dosage colorimétrique associé à l'état de bleu d'hétéromolybdène a fourni des valeurs quelque peu trop faibles. Pour le microdosage gravimétrique du germanium, c'est la dibromo-5,7 oxine qui s'avère la meilleure. Ce composé forme avec l'acide germanumdodécamolybdique, un composé difficilement soluble.

Literatur:

- ¹ F. Hecht und G. Bartelmus, Mikrochem. **36/37**, 466 (1951).
- ² K. Scharrer, Biochem. Z. **261**, 444 (1933).
- ³ Th. Dupuis und C. Duval, Analyt. Chim. Acta **4**, 186 (1950).
- ⁴ W. Fischer und H. Keim, Z. analyt. Chem. **128**, 443 (1948).
- ⁵ L. K. Bradacs, I.-M. Ladenbauer und F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 229.
- ⁶ W. Geilmann und K. Brünger, Biochem. Z. **275**, 375 (1935).
- ⁷ H. H. Barber und E. Grzeskowiak, Analyt. Chemistry **21**, 192 (1949).
- ⁸ H. Flaschka und H. Jakobljewich, Analyt. Chim. Acta **4**, 247, 351, 356, 482, 486, 602, 606 (1950); **5**, 60, 152 (1951); H. Flaschka, Z. analyt. Chem. **137**, 107 (1952).
- ⁹ L. M. Dennis und J. Papish, Z. anorg. Chem. **120**, 18 (1922).
- ¹⁰ L. M. Dennis und E. B. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1380 (1923).
- ¹¹ L. M. Dennis und J. Papish, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2113 (1921).
- ¹² K. Slazka, Dissertation: Universität Wien. 1949—1951.
- ¹³ W. Geilmann und K. Brünger, Z. anorg. Chem. **196**, 312 (1931).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Die mikroanalytische Barium-Strontium-Trennung durch selektive Anreicherung an einer Aluminiumoxydsäule und die amperometrische Titration des Bariums.*

Ein Beitrag zur Mineralwasseranalyse.

Von

H. Ballezo und **W. Schenk.**

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Dezember 1953.)

Für die Trennung der Erdalkalien steht dem Analytiker eine große Anzahl von Methoden zur Verfügung. Man benützt dazu meist die Schwerlöslichkeit einzelner Erdalkalisalze in Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Jedoch sind in den wenigsten Fällen die Trenneffekte so gut, daß sie auch für die Mikroanalyse mit Erfolg angewendet werden könnten. Lediglich die von *Rawson* und *Noll*¹ beschriebene Abtrennung des Calciumnitrats mit konz. Salpetersäure von den Nitraten des Strontiums und Bariums konnte auch für mikroanalytische Zwecke brauchbar gemacht werden². Hingegen gelang die mikroanalytische Abtrennung des Bariums vom Strontium nur unbefriedigend. Zuzufolge der großen Löslichkeit des Bariumchromats sowie seiner relativ langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit sind kleinere Bariummengen nicht mehr quantitativ zu erfassen³. Selbst der Versuch der Vervollständigung der Bariumchromatfällung durch die sogenannte „Spezialaluminiumoxydsäule“ nach *Ballezo* und *Muthenthaller*² brachte keinen wesentlichen Fortschritt in bezug auf die Bariumbestimmung, da dadurch wohl kleine Strontiummengen neben größeren Bariummengen, aber keinesfalls kleinere Bariummengen neben größeren Strontiummengen genau genug ermittelt werden können. Außerdem ergibt sich die Bariumkonzentration bei dieser Methode nur als Differenz und wird in sehr großem Ausmaß von dem relativen Mengenverhältnis des Bariums zum Strontium abhängig. In

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet!

Mineralwässern sind jedoch die Bariumionen in den allermeisten Fällen in weit geringerer Konzentration als die Strontiumionen anwesend. Die Strontiumionenkonzentration beträgt nicht selten das Hundertfache der vorhandenen Bariummenge.

Durch die Versuche an der Spezialaluminiumoxydsäule² ermutigt, versuchten wir, das übliche Aluminiumoxyd (Standardpräparat von E. Merck oder von Fisher Scientific Co.) durch eine geeignete Vorbehandlung zur Abtrennung des Bariums vom Strontium brauchbar zu machen.

I. Barium-Strontium-Trennung.

a) Methodik.

Um die Vorgänge auf der Aluminiumoxydsäule verfolgen und auswerten zu können, verwendeten wir die Methode der Leitfähigkeitsmessung⁴. Das Säulenfiltrat wurde direkt durch eine in einem Thermostaten befindliche, eigens dafür konstruierte Durchflußmeßzelle geleitet und darin die Leitfähigkeit laufend verfolgt. Das durchgesetzte Filtrat wurde in einem Meßzylinder aufgefangen, wodurch gleichzeitig die zu jedem Leitfähigkeitsmeßwert gehörende Milliliterzahl abgelesen werden konnte (Abbildung 1). Die Leitfähig-

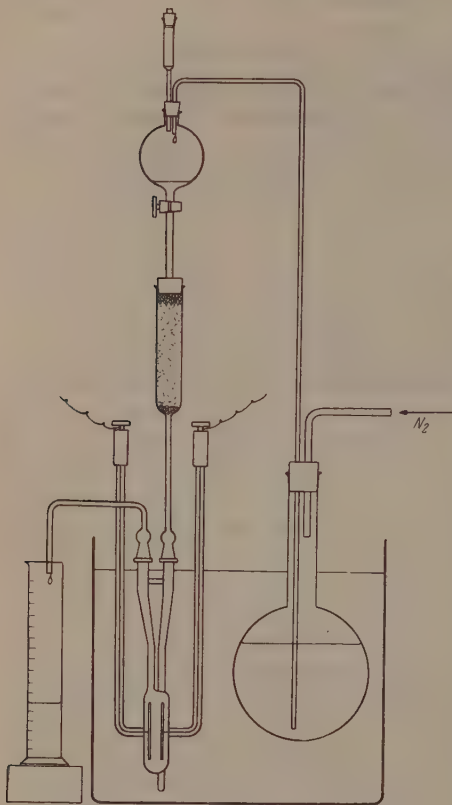


Abb. 1. Anordnung zur kontinuierlichen Messung der Leitfähigkeit des Säulenfiltrats.

keitsmeßzelle umschließt einen runden Strömungskörper (Abb. 2), in dem sich zwei quadratische Platinelektroden in einem Abstand von etwa 7 mm voneinander entfernt befinden. Der Zufluß zur Zelle erfolgt durch ein 2,5 mm weites Glasrohr, das in einem großen Bogen von unten in die Zelle mündet. Die Strömungsverhältnisse, die mittels Farblösungen

erprobt wurden, zeigen keinerlei Unregelmäßigkeiten. Um eine gute Temperaturangleichung zu gewährleisten, wurde die Zelle aus dünnwandigem Jenaer Glas angefertigt und die Zu- und Ableitung möglichst lang belassen. Dadurch konnte eine genügend große Eintauchtiefe in das Thermostatenwasser und somit eine gute Angleichung an die Meßtemperatur schon vor dem Eintreten in die Meßzelle erreicht

werden. Die Verbindung der Zelle mit dem Austauscherröhrchen sowie deren Ableitung erfolgte mittels Kappenschliffen (vgl. Abb. 1). Die Thermostaten-temperatur betrug 25°C und konnte mittels eines emp-

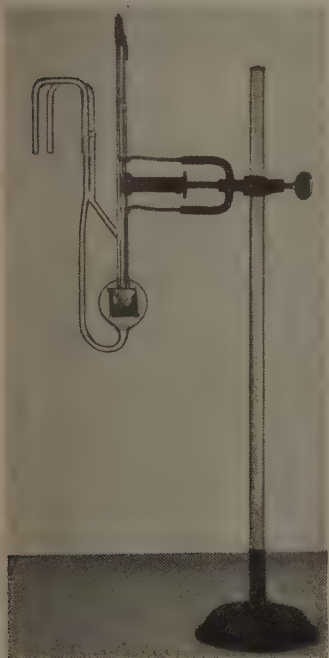


Abb. 2. Durchflußleitfähigkeitsmeßzelle.

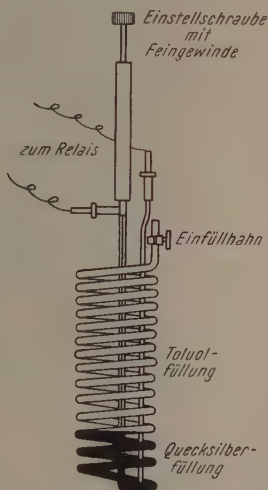


Abb. 3. Toluol-Quecksilber-Temperaturregler.

findlichen Toluol-Quecksilber-Reglers (Abb. 3) auf $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Die Steuerung des Heizkreises erfolgte über ein zwei-stufiges Relais. Zur Messung wurde eine Kompensationsschaltung (Prinzipschaltung vgl. Abb. 4) verwendet, für die ein Niederfrequenz-generator (Schaltung vgl. Abb. 5) eine Meßwechselspannung von 800 Hz lieferte. Als Nullinstrument diente ein Kathodenstrahloszillograph. Die hohe Anzeigeempfindlichkeit und die leichte Erkennbarkeit von induktiven Störungen (durch den Rührmotor sowie der Heizung des Thermostaten) auf dem Kathodenstrahlrohr rechtfertigen die Verwendung des Kathodenstrahloszillographen.

Die im Rundkolben befindliche Probelösung (vgl. Abb. 1) wurde im Thermostaten ungefähr 40 bis 50 Minuten vortemperiert und dann mit Hilfe von reinem Stickstoff durch die Steigleitung in den Tropftrichter gepreßt. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 3 ml in der Minute; sie konnte mit dem Hahn am Tropftrichter leicht eingestellt werden. Der Stickstoffdruck wird während der Messung so geregelt, daß die auf die Säule aufzubringende Flüssigkeit mit der gleichen Geschwindigkeit in den Tropftrichter tropft, wie das Filtrat aus der Durchflußzelle kommt. So war es möglich, das Austrocknen der Säule — infolge Erschöpfung

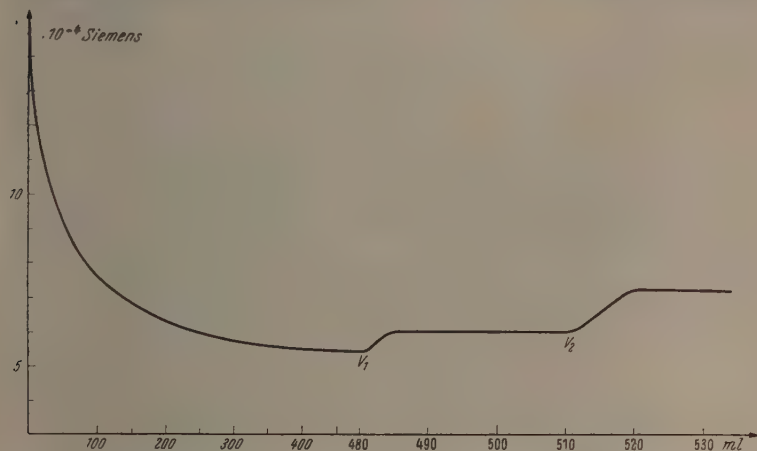


Abb. 6. Verfolgung des Wasch- und Anreicherungs Vorganges von $10 \mu\text{g Ba}^{++}$ durch Leitfähigkeitsmessung.

des Flüssigkeitsvorrates im Tropftrichter — zu verhindern. Im Falle der Austrocknung der Säule waren die erhaltenen Leitfähigkeitswerte durch außerordentliche Unregelmäßigkeit gekennzeichnet.

Nach diesen Vorbereitungen wurde mittels der Meßbrücke die Leitfähigkeit (bei gleichzeitiger Ablesung des durchgeflossenen Flüssigkeitsvolumens am Meßzylinder) gemessen. Je nach der Steilheit der zu erwartenden Kurve wurde die Messung in entsprechenden Zeitabständen wiederholt. Die auf der Meßbrücke abgelesenen Widerstandswerte mußten auf Leitfähigkeitswerte umgerechnet werden. Da im vorliegenden Fall immer mit der gleichen Meßzelle gemessen wurde, war es nicht notwendig, die Widerstandskapazität der Durchflußzelle miteinzubeziehen. Die erhaltenen Werte (Siemens) wurden auf Millimeterpapier ausgewertet.

Das Aluminiumoxyd (von Fisher Scientific Co.) wurde zur Auffindung der geeigneten Vorbehandlung mit den verschiedensten Agenzien unter anhaltendem Rühren gekocht, dekantierend gewaschen und bei

120° C 3 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die Vorbehandlung wurde der Reihe nach sowohl mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung als auch mit Salpetersäuren verschiedenster Konzentration

(2-n, 1-n, 0,1-n, 0,01-n) versucht. Die so vorbehandelten Aluminiumoxyde bewahrten wir im Vakuum-exsiccator auf. Nach Aufbringen einer Barium und Strontium enthaltenden Lösung auf die mit verschieden vorbehandeltem Aluminiumoxyd gefüllten Säulen wurden deren Filtrate qualitativ (spektroskopisch, Tüpfelreaktion mit rhodizon-saurem Natrium⁵) auf das Vorhandensein von Barium- und Strontiumionen untersucht. Als beste Vorbehandlung ergaben diese qualitativen Voruntersuchungen eine Vorbehandlung mit 0,1-n Salpetersäure.

Um die Brauchbarkeit dieser Säule quantitativ zu überprüfen, wuschen wir eine solche Säule mit redestilliertem Wasser so lange, bis das austretende Waschwasser einen konstanten Leitfähigkeitswert aufwies (Abb. 6). Nach Aufnahme der Eichkurven von reinen Barium- und Strontiumlösungen (Abbildung 7) mit der eingangs beschriebenen Leitfähigkeitsmeßzelle sowie Meßanordnung (ohne Benützung der

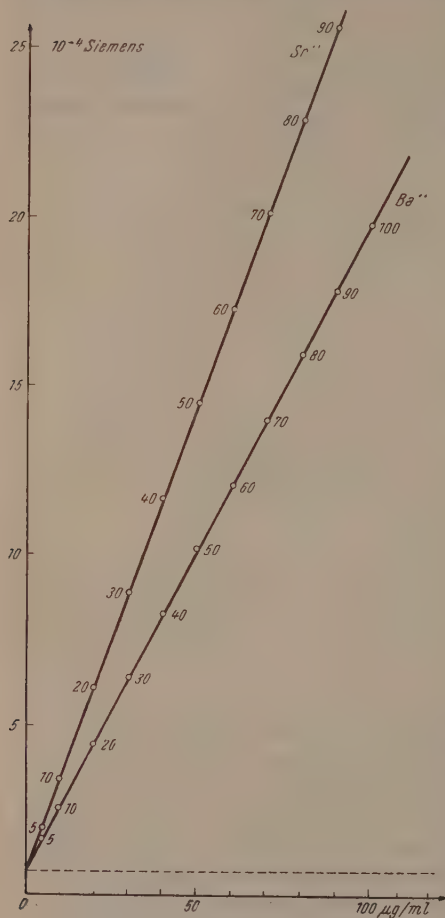


Abb. 7. Leitfähigkeitswerte reiner Lösungen von Strontium- und Bariumionen.

Säule) wurden auf die bis zum konstanten Leitfähigkeitswert gewaschene Aluminiumoxydsäule Barium-Strontium-Lösungen verschieden großer Konzentrationsverhältnisse aufgebracht. Die erhaltenen Leitfähigkeitskurven werteten wir graphisch aus (Abb. 8, 9, 10).

b) Ergebnis.

Die mit 0,1-n Salpetersäure vorbehandelte Aluminiumoxydsäule ist demnach für Strontiumionen bis zu einer Konzentration von 200 $\mu\text{g/ml}$ durchlässig, vorausgesetzt, daß die Tropfgeschwindigkeit nicht wesentlich von 3 ml/min abweicht. Unter den gleichen Bedingungen können auf derselben Säule* bei einem Innendurchmesser von 16 mm und einer Länge von 75 mm rund 300 μg Barium festgehalten werden. Dieser Wert ergab sich einheitlich aus der horizontalen Ausdehnung der Leitfähigkeitsstufen der verschiedenst konz. Lösungen (vgl. z. B. Abb. 6: $V_2 - V_1$). Der Leitfähigkeitswert des Filtrates bei der Aufnahme von Bariumionen spricht weder für einen reinen Austausch gegen Natrium-

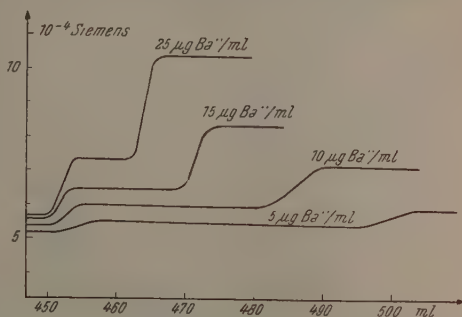


Abb. 8. Kontinuierliche Leitfähigkeitsmessungen im Säulenfiltrat reiner Bariumnitratlösungen (I. Teil).

von Bariumionen spricht weder für einen reinen Austausch gegen Natrium-

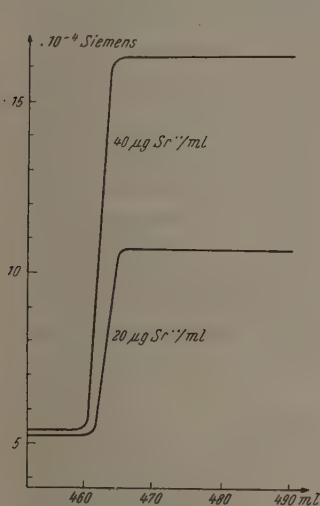


Abb. 9. Kontinuierliche Leitfähigkeitsmessungen im Säulenfiltrat reiner Strontiumnitratlösungen (II. Teil).

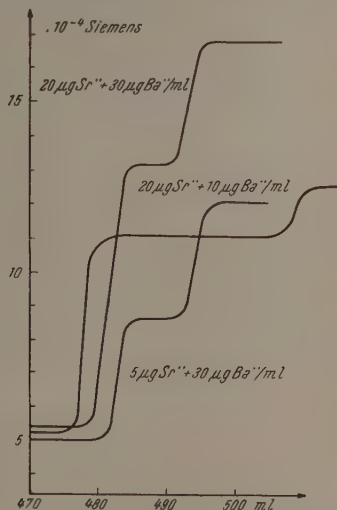


Abb. 10. Kontinuierliche Leitfähigkeitsmessungen im Säulenfiltrat Barium- und Strontiumionen enthaltender Lösungen.

* Diese wirkt dabei sowohl als Trenn- als auch als Anreicherungssäule.

ionen⁶ noch einen solchen gegen Wasserstoffionen^{7,8}. Dieser Befund wurde mikrochemisch überprüft. Das Filtrat weist einen auffallend höheren Gehalt an Natriumionen als das Waschwasser auf. Andererseits konnte auf der Säule das Freiwerden von Wasserstoffionen (bzw. Hydroniumionen) durch eine neutrale, gesättigte Nickeldimethylglyoximlösung nachgewiesen werden. Diese Lösung zeigt nach Aufbringung auf die vorbehandelte und gewaschene Aluminiumoxydsäule sofort eine Ausscheidung des roten Nickeldimethylglyoxims zufolge der anwesenden Hydroxylionen (*Feigl*⁹). Beim Durchsatz von Bariumionen verschwindet nun die rote Farbe dieser Fällung in der oberen Hälfte der Säule, so daß auch ein Austausch gegen Wasserstoffionen anzunehmen sein dürfte.

c) Durchführung.

Zur Bereitung der Trennsäule werden 25 g Aluminiumoxyd (Alumina Adsorption, Fisher Scientific Co.) mit 50 ml 0,1-n Salpetersäure unter anhaltendem Rühren 20 Minuten lang gekocht. Dabei ist es vorteilhaft, einen Rührmotor zu verwenden. Nach Abstellen des Rührers wird das Aluminiumoxyd absitzen gelassen und dann die überstehende Flüssigkeit abdekantiert. Sodann wäscht man das Aluminiumoxyd fünfmal in gleicher Weise mit redestilliertem Wasser und trocknet es auf einem Uhrglas 3 Stunden im Trockenschrank bei 110 bis 120° C. Das trockene Präparat wird in das 16 mm weite Säulenrohr gefüllt und mit etwa 400 ml redestilliertem Wasser gewaschen. Hernach bringt man die neutrale, Barium- und Strontiumionen enthaltende Lösung auf die Säule und stellt eine Tropfgeschwindigkeit von 3 ml in der Minute ein. Dabei ist zu beachten, daß die Lösung vor dem völligen Auslaufen des Waschwassers aufgebracht wird. Nach dem Durchtropfen der Probe wird die Säule mit 20 ml redestilliertem Wasser gewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser enthalten nun das Strontium, während das Barium auf der Säule zurückgehalten wird. Das Ablösen des Bariums von der Säule erfolgt mit etwa 5 bis 6 ml 2-n Salpetersäure. Es ist auch hier darauf zu achten, daß die Säule nach dem vorangegangenen Waschen nicht austrocknet. Noch vor dem völligen Durchlaufen der 2-n Salpetersäure wird das vorhandene Barium mit 30 ml 0,1-n Salpetersäure von der Säule gewaschen.

II. Bariumbestimmung.

a) Methode.

Beim Studium der Literatur über die Bestimmungsmöglichkeiten des Bariumions zeigt sich, daß die Fällungen als Sulfat und Chromat überwiegen. Neben vielen speziellen gravimetrischen Arbeitsweisen zur Fällung als Sulfat wäre die Mikromethode nach *McLaughlin*¹⁰ hervorzuheben. Hier wird im Verlauf der Fällung die Konzentration der als

Fällungsmittel dienenden Schwefelsäure langsam erhöht. Der Verfasser gibt 15 mg Barium als die am günstigsten bestimmbare Menge an. Für die gravimetrische Bestimmung als Chromat arbeiteten unter anderem *Skrabal* und *Neustadt*¹¹, *Fresenius*¹² und *Kahan*¹³ makrochemische Fällungsvorschriften aus. Eine Methode zur mikrochemischen Bestimmung von 50 mg Barium als Bariumchromat wurde 1942 von *Dworzak* und *Kisely*³ veröffentlicht.

Die Fällungsform als Sulfat kann aber auch zur konduktometrischen¹⁴, potentiometrischen¹⁵ und zu einer von *Majer*¹⁶ als polarimetrisch bezeichneten Bestimmung verwendet werden. Auch als Chromat kann Barium konduktometrisch¹⁴ und potentiometrisch¹⁷ bestimmt werden. Weiters scheinen auch acidimetrische^{18–25} und fällungsanalytische^{26–28} Methoden in der Literatur auf, die jedoch in der Mehrzahl nur für technische Zwecke Verwendung finden können.

Für Mikrobestimmungen wurde von *Geilmann* und *Höltje*²⁹ aus der bekannten jodometrischen^{30,31} Methode der Rücktitration des Chromatüberschusses nach Ausfällung des Bariums ein Mikroverfahren ausgearbeitet, das sich zur Bestimmung von 5 mg Barium auf $\pm 0,01$ mg eignet. Auch kolorimetrische Methoden sind in letzter Zeit bekanntgeworden³². Andere indirekte Methoden beruhen auf der vorhergehenden Abscheidung des Bariums als Jodat^{33–35}, Oxalat^{36,37} oder Carbonat³⁸.

Abschließend wäre noch neben der spektralanalytischen und elektrolitischen Bestimmung die von *Manns*³⁹ veröffentlichte Arbeit über die Bestimmung des Bariums mit Komplexon III zu erwähnen.

Die meisten der hier angeführten Methoden sind für die Bestimmung von Mengen unter einem Milligramm nicht verwendbar. Erst durch die Methode der Überführung des Bariumnitrates in das Metaborat² durch Schmelzen mit Borsäure und darauffolgender Titration wurde es möglich, kleinere Mengen als ein Milligramm zu bestimmen. In Verbindung mit der von uns im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Trennung des Bariums vom Strontium an der Aluminiumoxydsäule könnte also auch eine mikroanalytische Trennung und direkte Bestimmung des Bariums und Strontiums ausgeführt werden.

Doch schien uns die in letzter Zeit in der Mikroanalyse sehr häufig angewandte amperometrische Titration gerade zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium noch geeigneter zu sein. Findet man doch in der neueren Literatur immer wieder Berichte über die bequeme Anwendung der amperometrischen Titration zur Erfassung kleiner und kleinster Mengen der verschiedensten Elemente^{40–43}.

Die amperometrische Titration des Bariums wurde bereits 1948 von *Kolthoff* und *Gregor*⁴⁴ versucht. Sie titrierten 50 ml einer 0,001-m Bariumlösung, die gleichzeitig 0,1-m an Lithiumchlorid war, mit einer 0,01-m Chromatlösung bei einer Spannung von 1400 mV. Diese normale Aus-

führung der Titration lieferte völlig unbrauchbare Ergebnisse. Erst durch Verlängerung des Intervalls zwischen der Zugabe der Kaliumchromatlösung und der Ablesung am Galvanometer konnte eine Verbesserung der Resultate erzielt werden. Die Autoren verlängerten diese Intervalle bei einer Versuchsreihe sogar auf 27 Stunden. Auch versuchten sie durch Zusatz von Äthanol die Fällung des Bariumchromats zu beschleunigen. Darnach dürfte die Ursache für die Ungenauigkeit der

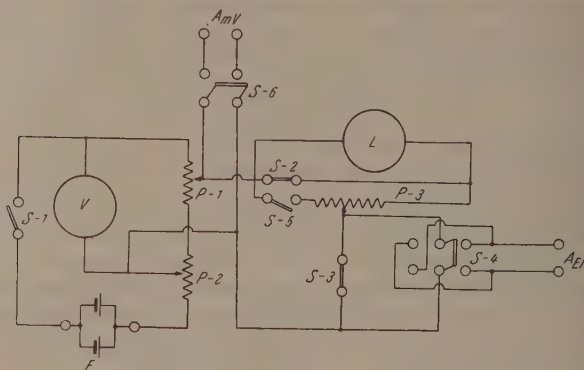


Abb. 11. Schaltskizze für die amperometrische Titration.

Zeichenerklärung:

E Spannungsquelle (Nife-Akkus)	A_{EL} Elektrodenanschluß
V einfaches Voltmeter	$S-1$ } als Kippschalter gekoppelt
$P-1$ Potentiometer 1000 Ohm, lin.	$S-2$ }
$P-2$ Potentiometer 500 Ohm, lin.	$S-3$ }
$P-3$ Potentiometer 500 Ohm, lin.	$S-4$ Elektrodenumschalter
L Lange-Lichtmarkengalvanometer (MG 2, $3 \cdot 10^{-9}$ A/Skt.)	$S-5$ Empfindlichkeitsschalter für L
A_{mV} Anschluß für Präzisionsmillivoltmeter	$S-6$ Einschalter für das Präzisionsmillivoltmeter

direkten Bestimmungsmethode in der zu langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit wie auch in der zu großen Löslichkeit des Bariumchromats gelegen sein. Wir versuchten deshalb, das Barium mit überschüssigem Chromat zu fällen und erst nach einer bestimmten Wartezeit den Überschuß an Chromat nach vorheriger Filtration mit einer Eisen(II)-salzlösung amperometrisch zurückzutitrieren. Um auch die Löslichkeit des Bariumchromats weitestgehend zu eliminieren, wurde die Probe ebenso wie eine gleichlaufende Leerprobe mit einer bestimmten Menge Barium ($150 \mu\text{g}$) und hernach mit der zur Fällung notwendigen Kaliumchromatlösung unter völlig gleichen Bedingungen (dieselben Pipetten) versetzt. Der Gehalt an Bariumionen ergibt sich aus der Differenz der beiden Chromattitrationsen (Rücktitration als Kombinationstitration⁴⁵). Dabei bestimmt nicht der Gesamtverbrauch der Einzeltitrationsen, sondern die Größe des Differenzwertes die relative Genauigkeit. Diese ist un-

verhältnismäßig groß, da beide Titrationen, unter gleichen Bedingungen ausgeführt (Endvolumen, Temperatur, Säurekonzentration, Rührgeschwindigkeit, Titrationsgeschwindigkeit usw.), meist nur Fehler in der gleichen Richtung zeigen.

$$a \text{ ml } K_2CrO_4 - 150 \mu g \text{ Ba}^{++} = v_1 = v_1' + f$$

$$a \text{ ml } K_2CrO_4 - (x + 150) \mu g \text{ Ba}^{++} = v_2 = v_2' + f$$

$$x \mu g \text{ Ba}^{++} = v_1 - v_2 = v_1' - v_2'$$

$v_1, v_2 \dots$ tatsächlicher Verbrauch in ml

$v_1', v_2' \dots$ fehlerfreier Verbrauch in ml

$f \dots$ Fehler in ml

Den Überschuß an Chromat bzw. die Konzentration der Maßlösung wählten wir bei der Titration so, daß einerseits eine Bürettenfüllung für die Titration genügte, andererseits auch der durch Zusatz der Maßlösung auftretende Verdünnungseffekt möglichst klein blieb. Der Einfluß des Luftsauerstoffes wurde durch Verwendung der Reduktorbürette nach *Flaschka*⁴⁶, die in ihrem unteren Teil mit kristallisiertem Elektrolytsilber gefüllt ist, und durch Bespülen der Oberfläche der Probelösung mit reinem Stickstoff wirksam ausgeschaltet.

Die für die amperometrische Titration nötige Hilfsspannung wurde einem Spannungsteiler (vgl. Abb. 11) entnommen. Dieser wurde mit einem Empfindlichkeitsregler für das Galvanometer (L) und einem Polwender ($S-4$) für den Elektrodenanschluß zu einer Einheit zusammengebaut. Wie aus der Schaltung ersichtlich, kann die Konstanz der Anlegen-spannung mit einem einfachen Voltmeter (V) überwacht werden. Weiters wurde ein abschaltbarer Anschluß für ein Präzisionsmillivoltmeter (A_{mV}) eingebaut, um eine gewünschte Spannung genauestens abgreifen zu können. Es genügte daher, das nötige Potential einmal mit dem Präzisionsmillivoltmeter einzustellen, wobei das Potentiometer $P-1$ zur Grobeinstellung und das Potentiometer $P-2$ zur Feineinstellung diente. Für den weiteren Titrationsverlauf war nur mehr die angelegte Spannung an dem einfacheren Meßinstrument V zu kontrollieren. Als Elektroden dienten eine gesättigte Kalomelelektrode großer Kapazität und eine

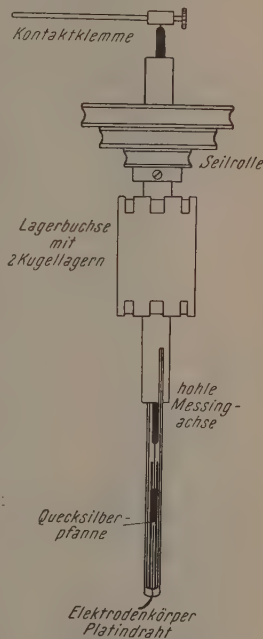


Abb. 12. Rotierende Platindraht-Elektrode.

hochtourig rotierende Platinelektrode (Umdrehungszahl: 2700/Minute) (Abb. 12). Als Anzeigeeinstrument wurde ein Lange-Lichtmarkengalvanometer (L in Abb. 11) mit regelbarem Meßbereich verwendet (MG2, $3 \cdot 10^{-9}$ A/Skt., $R = 1000$ Ohm).

Tabelle 1. Indirekte amperometrische Titration von Barium.

Titratort: 10^{-3} -n Fe^{++} (mit Ag Reduktor).

Titrand: bei 10 bis 100 μg Barium: + 5 ml $4 \cdot 10^{-4}$ -m CrO_4^{--} , bei 150 bis 250 μg Barium: + 7,5 ml $4 \cdot 10^{-4}$ m CrO_4^{--} .

Angelegte Spannung: 1000 mV.

Zugabe: portionenweise.

Ablesung: nach 40 Sekunden.

Umdrehungszahl der Platinelektrode: 2700/Min.

$\mu\text{g Ba}^{++}$ vorh.	ml 10^{-3} n Fe^{++}				$\mu\text{g Ba}^{++}$ gef. x	rel. Fehler in %
	v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_t$		
10	2,835	2,612	0,223	0,223	10,24	+ 2,40
10	2,835	2,616	0,219	0,219	10,06	+ 0,60
10	2,835	2,615	0,220	0,220	10,10	+ 1,00
10	2,835	2,612	0,223	0,223	10,24	+ 2,40
15	2,838	2,508	0,330	0,331	15,16	+ 1,07
15	2,838	2,515	0,325	0,324	14,84	— 1,07
15	2,835	2,507	0,328	0,329	15,06	+ 0,40
20	2,835	2,397	0,438	0,439	20,12	+ 0,60
20	2,835	2,395	0,440	0,441	20,21	+ 1,05
25	2,838	2,293	0,545	0,547	25,03	+ 0,12
25	2,838	2,291	0,547	0,549	25,12	+ 0,48
25	2,835	2,256	0,549	0,551	25,21	+ 0,84
30	2,835	2,182	0,653	0,655	29,99	— 0,03
30	2,835	2,179	0,655	0,658	30,13	+ 0,43
40	2,835	1,956	0,879	0,882	40,37	+ 0,93
40	2,835	1,968	0,867	0,870	39,82	— 0,45
50	2,835	1,738	1,097	1,100	50,39	+ 1,18
50	2,835	1,752	1,083	1,086	49,74	— 0,52
50	2,838	1,756	1,082	1,085	49,70	— 0,60
75	2,838	1,202	1,636	1,641	75,14	+ 0,19
75	2,838	1,226	1,612	1,617	74,04	— 1,28
100	2,838	0,684	2,154	2,161	98,93	— 1,07
100	2,838	0,628	2,209	2,216	101,46	+ 1,46

b) Ergebnis.

Durch die oben angeführten methodischen Verbesserungen, besonders aber durch die Ausschaltung der Löslichkeit des Bariumchromats durch Verwendung der Kombinationstitration, gelang es nun tatsächlich, kleine Bariummengen mit relativ geringem Fehler zu bestimmen (vgl. Tabelle 1 und Abb. 13). So konnten wir 25 μg Barium mit einer Genauigkeit von rund $\pm 1\%$ bestimmen.

c) Durchführung.

Die Barium enthaltende Probelösung wird nach Zugabe von 150 μg Barium auf dem gut siedenden Wasserbad eingedampft, in einigen Millilitern heißen, redestillierten Wassers gelöst und auf dem Wasserbad tropfenweise mit 5 bzw. 7,5 ml $4 \cdot 10^{-4}\text{-m}$ Kaliumchromatlösung (Pipette

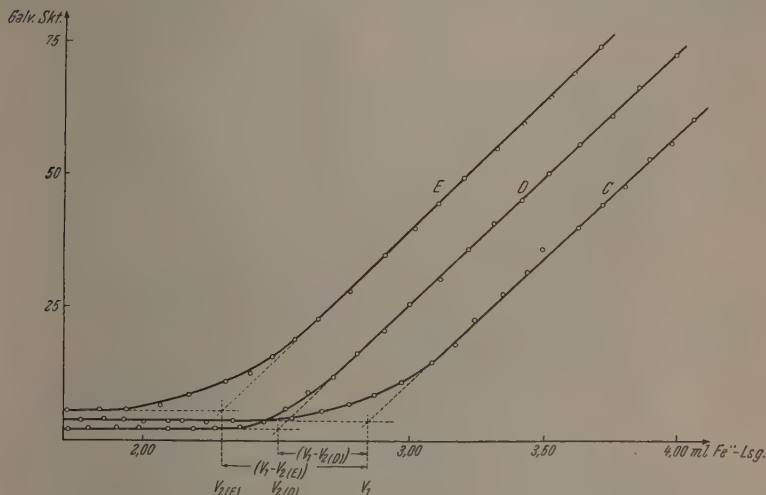


Abb. 13. Titrationskurven der indirekten amperometrischen Bariumbestimmung:

Titratör: 0,001-n Fe^{2+} (Ag-Reduktor)

Titrand: C = 5 ml $4 \cdot 10^{-4}\text{-m}$ CrO_4^{2-} — (150 μg Ba^{2+})

D = 5 ml $4 \cdot 10^{-4}\text{-m}$ CrO_4^{2-} — (165 μg Ba^{2+})

E = 5 ml $4 \cdot 10^{-4}\text{-m}$ CrO_4^{2-} — (175 μg Ba^{2+})

Spannung: E = 1000 mV

Temperatur: 20° C

Zugabe: portionenweise, Ablesung nach 40 Sekunden

Umdrehungszahl der Platinelektrode: 2700/Min.

mit Kapillarspitze!) gefällt. Gleichlaufend hat dazu die nur 150 μg Barium enthaltende Parallelbestimmung zu erfolgen. Am nächsten Tag (mindestens 18 Stunden später) filtriert man mit einem Filterstäbchen vom ausgefällten Bariumchromat sorgfältig ab und wäscht zweimal mit einem halben Milliliter redestillierten Wassers nach. Die gemeinsamen, im Titrierbecher⁴⁷ aufgefangenen Filtrate (etwa 8 ml) werden mit 6 Tropfen 60%iger Perchlorsäure angesäuert. Hierauf wird sofort das überschüssige Chromat amperometrisch titriert.

Die rotierende Platinelektrode und der Stromschlüssel zur Kalomелеktrode befanden sich in einer Entfernung von 5 bis 10 mm. Die zu einer feinen Kapillare ausgezogene Bürettenspitze war ebenfalls in unmittelbarer Nähe der Rührelektrode. Ein Jenaer 25-ml-Becherglas

diente als Titrationsgefäß. Eine halbe Stunde vor Beginn der Titration wurde der Spannungsteiler durch Umlegen des Kippschalters *S-1* eingeschaltet. Durch Anheben des Titriertischchens (*T* in Abb. 14) wurden die Elektroden ungefähr 15 mm tief eingesenkt. Durch ein zu einer kleinen Düse abgeflachtes Glasrohr bespülten wir die Flüssigkeits-

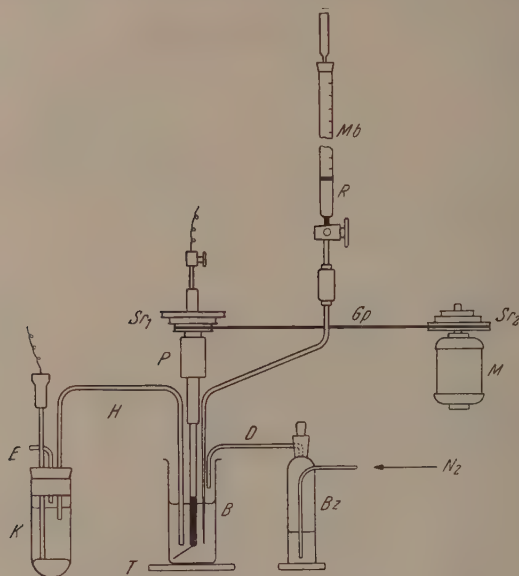


Abb. 14. Titrationsanordnung.

Zeichenerklärung:

<i>K</i>	Kalomelektrode	<i>B</i>	Jenaer Titrierbecher
<i>E</i>	Entlüftungsröhrchen	<i>T</i>	verstellbares Titriertischchen
<i>H</i>	Agar-Agar-Stromschlüssel	<i>D</i>	Glasrohr mit Düse
<i>P</i>	Platinelektrode	<i>Bz</i>	Blasenzähler
<i>Sr₁</i>	Seilrollen	<i>M</i>	Antriebsmotor
<i>Sr₂</i>		<i>Mb</i>	Mikrobürette
<i>Gp</i>	Gummipese	<i>R</i>	Reduktorzone

oberfläche mit reinem Stickstoff. Mit einem in die Stickstoffzuleitung zwischengeschalteten Blasenzähler regulierten wir den Stickstoffstrom auf fünf bis sechs Gasblasen je Sekunde.

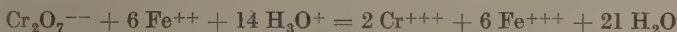
Nun wird die Platinelektrode unter langsamer Steigerung der Umdrehungszahl in Bewegung gesetzt, um ein Verspritzen von Flüssigkeitsteilchen aus dem Titrierbecher zu vermeiden. Nach rund 2 Minuten wird das Lichtmarkengalvanometer abgelesen. Hierauf wird portionsweise die Eisen(II)ammoniumsulfatlösung* zufließen gelassen und nach jeder Zu-

* An Schwefelsäure: 0,05-m.

gabe (0,2 ml) 40 Sekunden gewartet, ehe das Galvanometer abgelesen werden kann. Die Skalenteile werden direkt gegen den Verbrauch in Milliliter auf Millimeterpapier aufgetragen und der Endpunkt graphisch ermittelt (vgl. Abb. 13).

Nach beendeter Titration werden nach Entfernen der austitrierten Lösung die Meßelektroden sowie die Bürettenspitze gründlich mit dest. Wasser abgespült. Die Platinelektrode ist von Zeit zu Zeit gründlich zu reinigen und zu dämpfen, da sonst völlig falsche Ergebnisse infolge einer zu langen Einstellzeit der Elektrode erhalten werden.

Aus der in perchlorsauren Lösung erfolgten Umsetzung des Chromatüberschusses mit der Eisen(II)ammoniumsulfatlösung ergibt sich nach der Gleichung:



die Berechnung der Titrationsergebnisse (vgl. II, a) wie folgt:

$$(v_1 - v_2) \cdot f_t \cdot 45,79 = \mu\text{g Ba}$$

$(v_1 - v_2)$... Differenz der tatsächlichen Verbräuche in ml

f_t ... Faktor der Eisen(II)ammoniumsulfatlösung bei der Temperatur t ($f_t = f_{20} \cdot K_t$, vgl. hierzu ⁴⁵⁾)

$$1 \text{ ml } 0,001\text{-n Fe(II)-Lösung} = 45,79 \mu\text{g Ba}$$

III. Anwendung auf die Mineralwasseranalyse.

Infolge des mengenmäßig nur geringen Vorkommens von Barium und Strontium in Mineralwässern ist eine direkte Bestimmung ohne vorherige Anreicherung dieser Ionen meist nicht möglich.

Wie aus den Versuchen an der Aluminiumoxydsäule hervorgeht²⁾, kann auf einer mit 1-n Natronlauge vorbehandelten Säule bei einem pH von 9,5 sowohl das Strontium als auch das Barium bis zu einem Gehalte von 70 $\mu\text{g/ml}$ quantitativ zurückgehalten werden. Calcium bleibt nur teilweise auf dieser Säule. Die mit Salpetersäure abgelösten Erdalkalien werden zunächst durch Eindampfen mit Salpetersäure und Methylalkohol von Kieselsäure und Borsäure und durch Fällung bzw. Umfällung der Hydroxyde aus nicht zu konzentrierter Lösung von Eisen und Aluminium befreit. Nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung raucht man die Ammoniumsalze vorsichtig ab. Das Abrauchen ist notwendig, um eine Belastung der Säule durch fremde Salze zu vermeiden. Der von den Ammoniumsalzen befreite Eindampfrückstand, der nunmehr neben Strontium und Barium noch etwas Calcium enthält, wird in redestilliertem Wasser aufgenommen (50 ml) und, wenn nötig, zur vollständigen Lösung des Salzrückstandes gelinde erwärmt. Sollte beim Vertreiben der Ammoniumsalze die Temperatur zu hoch angestiegen sein, wodurch Zersetzung der Nitrates eintreten könnte, müßte in Salpetersäure gelöst,

nochmals eingedampft und erst dann in redestilliertem Wasser neuerdings gelöst werden. Diese Lösung wird auf die mit 0,1-n Salpetersäure vorbehandelte Säule gebracht (vgl. I, c). Im Filtrat, das mit dem Waschwasser vereinigt wird, befindet sich das gesamte Strontium neben etwas Calcium. Das Barium bleibt quantitativ (ohne jede Spur von Calcium) auf der Säule, vorausgesetzt, daß es die Menge von 300 μg nicht übersteigt und die Tropfgeschwindigkeit von 3 ml/min eingehalten wird. Die Abtrennung des Strontiums vom Calcium erfolgt mittels einer an Strontiumnitrat gesättigten, konz. Salpetersäure von der Dichte 1,450². Das Barium kann in Mengen unter 100 μg mit genügender Genauigkeit amperometrisch titriert werden, wie bereits im Abschnitt I, c beschrieben wurde. Bei größeren Bariummengen ist es vorteilhaft, das Barium als Nitrat durch Schmelzen mit der dreifachen Menge an Borsäure in das Metaborat überzuführen, in 0,02-n Salzsäure zu lösen und deren Überschuß mit 0,002-n Boraxlösung zurückzutitrieren. Allerdings müßte dabei vorerst die Abtrennung der von der Säule mitabgelösten Natrium- und Aluminiumionen durch konz. Salpetersäure erfolgen¹.

Tabelle 2. Zusammensetzung des Testmineralwassers.

In einem kg waren enthalten:

Ca^{++}	100,00	mg
Sr^{++}	0,250	„
Ba^{++}	0,025	„
HPO_4^{--}	10,00	„
H_3BO_3	20,00	„
H_2SiO_3	60,00	„

Diese Methodik wurde an einem Testmineralwasser obenstehender Zusammensetzung sowie an zwei österreichischen Mineralwässern erprobt.

Um die Tauglichkeit der beiden Aluminiumoxydsäulen zu überprüfen, setzten wir außerdem bei einzelnen Bestimmungen gleich zu Beginn 20 μg Bariumionen zu. Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Beleganalysen mit Testmineralwasser.

a) Bestimmung des Bariumions.

Probe Nr.	Einwaage in g	Zusatz an Ba^{++} μg	ml 0,001-n Fe^{++}				μg Ba^{++} gef.	rel. Fehler in %
			v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_2$		
1	1000	—	2,835	2,832	0,003	0,003	0,01*	—
2	1000	—	2,835	2,286	0,549	0,551	25,22	+ 0,88
3	1000	20,00	2,835	1,855	0,980	0,983	25,01 (45,01)	+ 0,04
4	1000	20,00	2,835	1,850	0,985	0,988	25,24 (45,24)	+ 0,96

* In Probe Nr. 1 war kein Barium enthalten.

b) Bestimmung des Strontiumions.

Probe Nr.	Einwaage in g	ml 0,002-n Natriumboratlg.				$\mu\text{g Sr}^{++}$ gef.	rel. Fehler in %
		v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_t$		
1	1000	9,730	6,826	2,904	2,868	251,3	+ 0,52
2	1000	9,730	6,830	2,900	2,864	250,9	+ 0,36
3	1000	9,730	6,840	2,890	2,854	250,1	+ 0,04
4	1000	9,730	6,836	2,894	2,858	250,4	+ 0,16

Tabelle 4. Analyse des Vöslauer Mineralwassers.

a) Bestimmung des Bariumions.

Probe Nr.	Ein- waage in g	Zusatz an Ba^{++} in μg	ml 0,001-n Fe^{++}				$\mu\text{g Ba}^{++}$ gef.	$\mu\text{g Ba}^{++}$ 1000 g
			v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_t$		
1	325,33	—	2,835	2,818	0,017	0,017	0,78	1,5
2	492,18	20,00	2,835	2,386	0,449	0,450	0,62 (20,62)	1,3

b) Bestimmung des Strontiumions.

Probe Nr.	Einwaage in g	ml 0,002-n Natriumboratlg.				$\mu\text{g Sr}^{++}$ gef.	$\mu\text{g Sr}^{++}$ 1000 g
		v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_t$		
1	525,33	9,720	0,625	9,095	9,091	787,0	1498,0
2	492,18	9,720	1,200	8,520	8,413	737,3	1497,5

Tabelle 5. Analyse des Thalheimer Mineralwassers.

a) Bestimmung des Bariumions.

Probe Nr.	Einwaage in g	Zusatz an Ba^{++} in μg	ml 0,001-n Fe^{++}				$\mu\text{g Ba}^{++}$ gef.	$\mu\text{g Ba}^{++}$ 1000 g
			v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_t$		
1	250,10	—	2,845	2,412	0,433	0,434	19,39	79,5
2	261,77	—	2,845	2,395	0,450	0,451	20,67	78,9
3	252,71	20,00	2,845	1,973	0,872	0,873	19,96 (39,96)	78,9

b) Bestimmung des Strontiumions.

Probe Nr.	Einwaage in g	ml 0,002-n Natriumboratlg.				$\mu\text{g Sr}^{++}$ gef.	$\mu\text{g Sr}^{++}$ 1000 g
		v_1	v_2	$(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2) f_t$		
1	250,10	14,580	2,090	12,490	12,334	1080,8	4321,—
2	261,77	14,580	1,520	13,060	12,897	1130,1	4317,—
3	252,71	14,580	2,036	12,544	12,387	1085,0	4293,—

IV. Arbeitsvorschrift.

Die auf 0,1% genau abgewogene Menge des Mineralwassers wird mit wenigen Tropfen 2-n Salpetersäure angesäuert und dann einige Minuten zwecks Vertreibung des Kohlendioxyds gekocht. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von 0,1-n Natronlauge ein p_H von 9,5 eingestellt. Die Einstellung des p_H -Wertes erfolgte bei unseren Arbeiten mit Hilfe des „Beckman Automatic Titrator“, kann jedoch auch gegen einen geeigneten Indikator durchgeführt werden. Die so vorbereitete Lösung bringt man auf die alkalisch vorbehandelte Aluminiumoxydsäule² von 16 mm Weite und 75 mm Länge. Das Aluminiumoxyd wird zwischen zwei kleinen Wattebüschchen in das Säulenrohr eingebracht.

Zur Vorbehandlung wird nun langsam die ungefähr dem eineinhalbfachen Säulenvolumen entsprechende Menge 1-n Natronlauge aufgetropft und mit der fünffachen Menge dest. Wassers nachgewaschen. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 3 ml/min. Unmittelbar nach Durchsatz des Waschwassers muß das Mineralwasser auf die Säule gebracht werden. Ebenso ist darauf zu achten, daß sofort im Anschluß daran zirka 10 ml Waschwasser nachgegossen werden, da grundsätzlich die Säule niemals austrocknen darf. Auf der Säule befinden sich nun quantitativ Barium und Strontium, daneben auch Calcium, Eisen, Kieselsäure und Borsäure.

Das auf der Säule haftende Barium, Strontium und Calcium sowie alle anderen teilweise oder ganz zurückgehaltenen Bestandteile werden mit 7 ml 1-n Salpetersäure gelöst und dann mit 35 ml 0,1-n Salpetersäure herausgewaschen. Die Entfernung des mechanisch mitgerissenen Aluminiumoxyds erfolgt durch Filtration. Zur Abtrennung der Kiesel- und Borsäure wird das Eluat dreimal mit je 3 ml Methanol und 5 ml 2-n Salpetersäure eingedampft und der Rückstand bei 100 bis 110° C 1 Stunde lang getrocknet.

Die ausgeschiedene Kieselsäure befeuchtet man mit etwas konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert sofort ab.

Um ein Mitreißen des Bariums und des Strontiums bei der Fällung des Aluminiums zu verhindern, muß das Filtrat vorher auf 80 ml verdünnt werden. Die Fällung des Aluminiums erfolgt am Wasserbad nach Zusatz von Ammoniumnitrat mit verdünntem Ammoniak. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag nochmals in 0,1-n Salpetersäure gelöst und die Fällung wiederholt. Die vereinigten Filtrate dampft man auf dem Wasserbad ein und raucht dann vorsichtig die Ammoniumsalze ab.

Der Rückstand wird hierauf in 50 ml dest. Wasser, wenn nötig unter gelindem Erwärmen, gelöst. Zwecks Trennung des Bariums vom Strontium wird die erhaltene Lösung auf die mit 0,1-n Salpetersäure vorbehandelte

Säule gebracht. Die Vorbehandlung des Aluminiumoxyds soll immer erst unmittelbar vor dem Gebrauch erfolgen, da nur mit einem frisch bereiteten Produkt die Trennung exakt durchgeführt werden kann. Über die genaue Bereitung der Trennsäule vgl. Abschnitt I, c.

Vor dem Aufbringen der Probe ist das im Säulenrohr befindliche, mit 0,1-n Salpetersäure vorbehandelte Aluminiumoxyd mit 400 ml dest. Wasser zu waschen. Sowohl beim Waschen als auch bei der Trennung ist wie vorhin die Tropfgeschwindigkeit von 3 ml/min unbedingt einzuhalten. Nach dem Durchtropfen der Probe wird die Säule mit 20 ml dest. Wasser gewaschen.

Das Filtrat und das Waschwasser enthalten das Strontium, während das Barium auf der Säule zurückgehalten wurde. Nach dem Eindampfen dieses Filtrates wird das Gemenge von Strontium-, Calcium- und etwas Natriumnitrat mittels an Strontiumnitrat gesättigter, konz. Salpetersäure von der Dichte 1,450 vom Calcium- und Natriumnitrat befreit. Das Strontiumnitrat wird darauf in wenig heißem Wasser gelöst, in einen Platintiegel übergesaugt, erneut eingedampft und mit der 30-fachen Menge Borsäure geschmolzen. Nach dem Erkalten wird das entstandene Strontiummetaborat in einer bestimmten Menge (2 ml) 0,02-n Salzsäure am Wasserbad gelöst und mit 0,002-n Natriumtetraboratlösung gegen Methylrot-Mischindikator ebenso wie eine Leerprobe (2 ml 0,02-n HCl) zurücktitriert. Aus der Differenz der verbrauchten Mengen ergibt sich der Strontiumwert (Doppeltitration^{2,45}).

Das Ablösen des Bariums von der Säule erfolgt mit 6 ml 2-n Salpetersäure. Es ist auch hier zu beachten, daß die Säule nach dem vorangegangenen Waschen nicht austrocknet. Nach Aufbringung dieser 6 ml 2-n Salpetersäure wird sofort mit 30 ml 0,1-n Salpetersäure das Barium von der Säule gewaschen. Die vereinigten Eluate werden mit der für die Kombinationstitration notwendigen Menge von 150 µg Barium versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die gleiche Bariummenge (150 µg) wird als Leerprobe daneben mitgeführt. Der Rückstand beider Proben wird in je einem Milliliter destillierten Wassers gelöst und das Barium auf dem kochenden Wasserbad durch Zutropfen von 5 ml einer $4 \cdot 10^{-4}$ -m Kaliumchromatlösung (aus der Pipette) in neutralem Medium gefällt. Die Fällung wird über Nacht (mindestens aber 18 Stunden) mit einem Uhrglas bedeckt absitzen gelassen. Die vom ausgeschiedenen Bariumchromat sorgfältig abfiltrierten Lösungen werden mit den Waschwässern (zweimal mit je 0,5 ml destilliertem Wasser) je in einem 50-ml-Titrierbecher aus Jenaer Glas vereinigt, mit je 6 Tropfen einer 60%igen Perchlorsäure versetzt und hierauf sofort mit einer 0,001-n Eisen(II)ammoniumsulfatlösung amperometrisch zurücktitriert. Die Zugabe der Eisen(II)salzlösung erfolgt in kleinen Anteilen zu je 0,2 ml.

Nach 40 Sekunden Wartezeit wird der Galvanometeraussschlag abgelesen und hernach gegen die Milliliteranzahl des Verbrauches auf Millimeterpapier zur graphischen Auswertung aufgetragen. Aus der Differenz der so bestimmten Verbrauchswerte ergibt sich der Gehalt an Barium (vgl. II, c).

Zusammenfassung.

Durch geeignete Vorbehandlung einer üblichen Aluminiumoxydsäule gelang es, daran aus einer neutralen Lösung der Erdalkalien nur das Barium zurückzuhalten, so daß im Filtrat nach Abtrennung des Calciums mit Salpetersäure nach *Rawson* und *Noll* das Strontium nach Umwandlung in das Borat nach *Ballezo* und *Muthenthaler* maßanalytisch bestimmt werden kann.

Das Barium, das von der Aluminiumoxydsäule mit 1-n Salpetersäure abgelöst, eingedampft und unter Zusatz einer bestimmten Menge (Pipette) an Barium sowie einer genau gemessenen, etwa $4 \cdot 10^{-4}$ -m Kaliumchromatlösung in der Wärme ausgefällt, über Nacht erkalten gelassen und abfiltriert wurde, wird mit einer 0,001-n Eisen(II)sulfatlösung amperometrisch durch Rücktitration bestimmt. Gleichzeitig wird die Zusatzmenge an Barium in gleicher Weise wie die Hauptprobe behandelt. Aus der Differenz der Verbrauchswerte dieser beiden Rücktitrationen ergibt sich der genaue Bariumwert. Durch diese Art der „Kombinationstitration“⁴⁵ gelang es, trotz der großen Löslichkeit des Bariumchromats, auch kleinste Bariummengen noch hinreichend genau zu erfassen. Die 0,001-n Eisen(II)sulfatlösung wird aus einer mit kristallinem Elektrolytsilber versehenen Reduktorbürette nach *Flaschka* unter guter Rührung (2700 Umdrehungen in der Minute) und Stickstoffspülung in kleinen Anteilen zugefügt. Die gegen eine Kalomelelektrode geschaltete Platinelektrode wurde als Rührelektrode mit Quecksilberkontakt ausgetauscht.

So kann nun tatsächlich die mit 0,1-n Salpetersäure vorbehandelte Aluminiumoxydsäule die Abtrennung des Bariums vom Strontium in einer viel exakteren Weise übernehmen als dies die Chromatfällung je vermochte. Die Trennung ist außerdem von dem Konzentrationsverhältnis Barium zu Strontium weitestgehend unabhängig. 25 μg Barium können z. B. noch neben 250 μg Strontium auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden. Zur Verfolgung des Trenneffektes an der Aluminiumoxydsäule sowie zur Bestimmung deren genauen Fassungsvermögens für Bariumionen wurde die Methode der Leitfähigkeitsmessung auf das Säulenfiltrat selbst angewandt und genau beschrieben. Danach beträgt das Fassungsvermögen für eine Aluminiumoxydsäule von 14 mm Durchmesser und 75 mm Höhe unter den beschriebenen Bedingungen 300 μg Barium. Dabei zeigte sich ferner, daß an der Aluminiumoxydsäule kein reiner Austausch der Bariumionen stattfindet; vielmehr muß angenommen

werden, daß sowohl Natrium- als auch Wasserstoffionen zum Austausch gelangen.

Die Methode wurde sowohl an einem Modellwasser als auch an zwei verschiedenen österreichischen Mineralwässern erprobt. Zufolge der quantitativen Erfassung auch kleinster Bariummengen findet man mit relativ kleinen Wassermengen das Auslangen.

Summary.

By suitable preliminary treatment of an ordinary aluminum oxide column it was possible to retain only the barium from a neutral solution of the alkaline earths, so that after removing the calcium with nitric acid by the procedure of *Rawson* and *Noll*, the strontium can be determined volumetrically after conversion into borate as described by *Ballczo* and *Muthenthaller*. The barium is dissolved from the column by means of 1 N nitric acid, the solution evaporated and treated with a known quantity of barium and then warmed and precipitated with a carefully measured volume of approximately $4 \cdot 10^{-4}$ M potassium chromate. After standing overnight, the precipitate is filtered off and the filtrate back titrated amperometrically with 0.001 N iron(II) sulfate solution. The quantity of barium added is treated concurrently in the same manner as the sample. The difference in the volumes consumed in the two titrations gives an accurate measure of the barium value. Even very slight amounts of barium can be determined with satisfactory accuracy by this type of "combination titration" despite the considerable solubility of barium chromate. The 0.001 N iron(II) sulfate solution is added in small portions from a *Flaschka* reductor burette charged with crystalline electrolytic silver, and care is taken to provide good stirring and rinsing with nitrogen. The platinum electrode, inserted against a calomel electrode, was provided with a mercury contact so that it could function as a stirring electrode. By this procedure it is actually possible, using an aluminum oxide column treated beforehand with 0.1 N nitric acid, to separate barium from strontium to a much higher extent than was ever possible through the chromate precipitation. In addition, the separation is quite independent of the concentration ratio Ba:Sr. For example, 25 μ g barium can be determined accurately in the presence of as much as 250 μ g strontium. In order to follow the separation effect on the alumina column and to determine its exact retention capacity for barium ions, the method of conductivity measurement was first applied to the column filtrate itself and exactly described. It was found that the retentivity of an alumina column (14 mm diameter and 65 mm high) was 300 μ g barium under the conditions described here. It was found moreover that there is no pure exchange of barium ions on the aluminum oxide column; rather it must be assumed that sodium as well as hydrogen ions are exchanged. The method was tested on a model water and also on two different Austrian mineral waters. Because of the determination of even slight amounts of barium, relatively small quantities of water (several tenths of a liter) will be sufficient.

Résumé.

Par traitement préalable approprié d'une colonne d'alumine classique, on peut retenir le baryum seulement d'une solution neutre d'alcalino-terreux, de sorte que dans le filtrat, après séparation du calcium avec l'acide nitrique d'après *Rawson* et *Noll*, le strontium, après transformation en borate peut

être dosé volumétriquement suivant *Ballezo et Muthenthaller*. Le baryum qui est élué de la colonne d'alumine avec l'acide nitrique *N*, concentré par évaporation est précipité à chaud par une solution $4 \cdot 10^{-4} M$ de chromate de potassium titrée avec précision, après addition d'une quantité connue de baryum. On laisse refroidir pendant une nuit, filtre et dose ampérométriquement par retour avec une solution 0,001 *N* de sulfate de fer-II. Simultanément, la quantité de baryum ajoutée est traitée de la même façon. De la différence de ces deux titrages par retour, on tire la valeur exacte en baryum. Grâce à ce procédé de titrage combiné et malgré la grande solubilité du chromate de baryum, il est possible d'obtenir des résultats suffisamment précis même avec de très petites quantités de baryum. La solution 0,001 *N* de sulfate ferreux est versée par petites fractions d'une burette-réducteur de *Flaschka* pourvue d'argent électrolytique cristallin sous bonne agitation et au contact d'azote. L'électrode de platine montée contre l'électrode au calomel est installée pour servir d'agitateur grâce à un contact de mercure. Ainsi, on peut avec une colonne d'alumine préalablement traitée à l'acide azotique 0,1 *N*, séparer le baryum et le strontium d'une manière beaucoup plus exacte que ne le permettrait la précipitation au chromate. La séparation est, en outre, indépendante, dans une large mesure du rapport des concentrations Ba/Sr. 25 μg de baryum peuvent, par exemple, encore se déterminer à côté de 250 μg de strontium avec une précision de $\pm 1\%$. Pour l'étude de l'effet séparateur sur la colonne d'alumine de même que pour la détermination de son comportement avec les ions baryum, on a décrit d'une façon précise la méthode de mesure de conductibilité sur le filtrat de la colonne lui-même. Il en résulte que le pouvoir séparateur pour une colonne de 14 mm de diamètre et 65 mm de haut dans les conditions décrites est 300 μg de baryum. On a montré en outre que sur une colonne d'alumine, il n'y avait pas d'échange pur d'ions baryum. Bien plus, il faut admettre que les ions Na et les ions H viennent s'échanger. La méthode a été essayée aussi bien sur une eau de teneur connue que sur deux eaux minérales autrichiennes différentes. Par suite du dosage quantitatif de petites quantités de baryum, on trouve que des quantités d'eau relativement petites (de quelques décilitres) sont suffisantes.

Literatur.

- ¹ *S. G. Rawson*, J. Soc. Chem. Ind. **16**, 113 (1897). *W. Noll*, Z. anorg. Chem. **199**, 193 (1931).
- ² *H. Ballezo und H. Muthenthaller*, Mikrochem. **39**, 152 (1952).
- ³ *R. Dworzak und E. Kisely*, Mikrochem. **30**, 154 (1942).
- ⁴ *R. Wickbold*, Z. analyt. Chem. **132**, 401 (1951).
- ⁵ *F. Feigl*, Mikrochem. **2**, 188 (1924).
- ⁶ *G.-M. Schwab, G. Siewert und H. Jungnickel*, Z. anorg. Chem. **252**, 321 (1944).
- ⁷ *L. Sacconi*, Disc. Faraday Soc. **7** (1949).
- ⁸ *J. D'Ans, G. Heinrich und D. Jänchen*, Chem.-Ztg. **77**, 240 (1953).
- ⁹ *F. Feigl*, Österr. Chem.-Ztg. **51**, 118 (1950).
- ¹⁰ *R. R. McLaughlin*, Biochem. J. **25**, 307 (1931).
- ¹¹ *A. Skrabal und L. Neustadt*, Z. analyt. Chem. **44**, 742 (1905).
- ¹² *R. Fresenius*, Z. analyt. Chem. **29**, 413 (1890).
- ¹³ *Z. Kahan*, Analyst **33**, 12 (1908), durch Chem. Zbl. **1908**, I, 765.
- ¹⁴ *P. Dutoit und P. Mojoiu*, J. chim. phys. **8**, 27 (1910), durch Chem. Zbl. **1910**, I, 1639.
- ¹⁵ *E. Müller und R. Wertheim*, Z. anorg. Chem. **135**, 269 (1924).

- ¹⁶ *VL. Majer*, Z. Elektrochem. **42**, 123 (1936).
¹⁷ *H. Brintzinger* und *E. Jahn*, Z. analyt. Chem. **94**, 396 (1933).
¹⁸ *E. J. King*, Biochem. J. **26**, 586 (1932).
¹⁹ *I. M. Kolthoff*, Z. analyt. Chem. **62**, 1 (1923).
²⁰ *A. Mutschin* und *R. Pollak*, Z. analyt. Chem. **106**, 385 (1936); **107**, 18 (1936); **108**, 8, 309 (1937).
²¹ *S. Balachowski*, Z. analyt. Chem. **82**, 206 (1930/31).
²² *K. Jellinek* und *J. Czerwinski*, Z. anorg. Chem. **130**, 253 (1923).
²³ *E. A. Kocsis*, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged **5**, 149 (1936), durch Chem. Zbl. **1937**, I, 1202.
²⁴ *A. W. Winogradow* und *A. E. Ssolowjewa*, Betriebslab. **2**, 10, 17 (1933), durch Chem. Zbl. **1935**, I, 2221.
²⁵ *W. A. Nasarenko*, Betriebslab. **4**, 515 (1935) durch Chem. Zbl. **1936**, I, 2782.
²⁶ *W. N. Skworzow*, Trans. Butlerows Inst. Chem. Technol. Kazan **1**, 164 (1934), durch Chem. Zbl. **1936**, II, 2949.
²⁷ *R. F. le Guyon*, C. r. acad. sci., Paris **183**, 361 (1926); **184**, 945 (1927).
²⁸ *N. Tarugi* und *G. Bianchi*, Gaz. chim. ital. **36**, I, 347 (1906).
²⁹ *W. Geilmann* und *R. Hölftje*, Z. anorg. Chem. **167**, 113, 128 (1927).
³⁰ *J. Waddell*, Analyst **43**, 287 (1918), durch Chem. Zbl. **1919**, II, 721.
³¹ *J. L. M. van der Horn van den Bos*, Chem. Weekbl. **8**, 5 (1911), durch Chem. Zbl. **1911**, I, 1379.
³² *H. A. Laitinen*, Analyt. Chemistry **24**, 46 (1952).
³³ *A. E. Hill* und *W. A. H. Zink*, Z. analyt. Chem. **48**, 448 (1909).
³⁴ *E. Rupp*, Arch. Pharm. **241**, 435 (1903), durch Chem. Zbl. **1903**, II, 1024.
³⁵ *E. Riegler*, Z. analyt. Chem. **43**, 205 (1904).
³⁶ *Ch. A. Peters*, Amer. J. Science [4] **12**, 216 (1901), durch Chem. Zbl. **1901**, II, 869.
³⁷ *E. Rupp* und *A. Bergdolt*, Arch. Pharm. **242**, 450 (1904).
³⁸ *S. L. Kagan*, Chem. J. Ser. A., J. allgem. Chem. **5** (67), 179 (1935), durch Chem. Zbl. **1936**, II, 3337.
³⁹ *T. J. Manns*, Analyt. Chemistry **24**, 908 (1952).
⁴⁰ *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 205 (1951).
⁴¹ *J. Rollie Myers* und *E. H. Swift*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1047 (1948).
⁴² *R. A. Brown* und *E. H. Swift*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2719 (1949).
⁴³ *N. Konopik*, Österr. Chem. Ztg. **54**, 289, 325 (1953).
⁴⁴ *I. M. Kolthoff* und *H. P. Gregor*, Analyt. Chemistry **20**, 541 (1948).
⁴⁵ *H. Ballezo*, Z. analyt. Chem. **134**, 321 (1951).
⁴⁶ *H. Flaschka*, Analyt. Chim. Acta **4**, 242 (1950).
⁴⁷ *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. S. 80, Abb. 33. Wien: J. Springer. 1940.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, October 7th, 1953, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The President, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., was in the Chair, and there were 172 members and visitors present.

At this meeting there was a discussion on

"Destruction of Organic Matter."

The subject was introduced by Dr. *G. Roche Lynch*, O. B. E., M. B., B. S., D. P. H., F. C. G. I., L. M. S. S. A., F. R. I. C., and the following two papers were presented and discussed:

"The Preparation of Biological Material for the Determination of Trace Metals. Part II. A Method for the Destruction of Organic Matter in Biological Material", by *G. Middleton*, B. Sc., F. R. I. C., and *R. E. Stuckey*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C., Ph. C.

The satisfactory destruction of biological tissues before the determination of trace metals is often difficult, particularly when the quantities of such metals are relatively small and large amounts of organic material have to be taken. In such circumstances dry ashing presents difficulties and methods of destruction with chlorine oxy-acids are unsatisfactory. Procedures involving sulphuric acid and nitric acid often produce compounds resistant to oxidation and a method was developed in which nitric acid was the only reagent used in quantity. On heating biological material such as liver with diluted nitric acid it is dispersed in a short time with the evolution of a comparatively small quantity of oxides of nitrogen. On further heating this solution evaporates or boils until, at a certain concentration, it becomes syrupy and begins to evolve a gas, at first colourless, later brown; the mass then darkens and leaves a black "char". If this residue is treated with a small amount of nitric acid, brown fumes are evolved, the mixture swells into a froth and ultimately leaves a hard black residue. Successive repetitions of this treatment with further small quantities of nitric acid and heating on a hot-plate at 300° to 350° C result in the production of a white residue that does not char on heating. Variations of the procedure necessary for different materials were discussed. Advantages claimed for the method are that relatively small amounts of reagents are used and the temperature does not exceed 350° C. The application to the destruction of a number of organic products was described.

"Determination of Lead in Foodstuffs", by *H. C. Lockwood*, Ph. D., F. R. I. C.

The reagent diethylammonium diethyldithiocarbamate used by the sub-committee of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists for the extraction of zinc [Analyst **73**, 304 (1948)] has been found quantitatively effective with lead at a p_H of 7.0. This means that lead can be extracted from solutions prepared from the ash of foodstuffs rich in phosphates at a p_H at which phosphates are not precipitated. This applies particularly when magnesium is also naturally present, as with cocoa products. The lead complex is decomposed with acids and adjusted to a p_H of 9. Finally, the lead is determined by extractive titration with a 0.0035 per cent solution of dithizone in chloroform, 1 ml being approximately equivalent to 0.5 p. p. m. of lead in a 10-g sample.

The procedure offers greater accuracy than is attainable with the usual sulphide technique or with the Spekker absorptiometer on dithizone solutions.

Tests on several commodities to which two or sometimes three p. p. m. of lead have been added indicate 80 to 95 per cent. recovery. Results for a number of foodstuffs were given.

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society (organised by the Physical Methods Group) was held at 5 p. m. on Friday, October 23rd, 1953, in the Lecture Hall, Southampton University. The Chair was taken by the President, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C.

The subject of the meeting was "Paper Electrophoresis" and the following papers were presented and discussed:

"The Analysis of Inorganic Compounds by Electromigration and Electrochromatography", by *F. H. Pollard*, B. Sc., Ph. D.

The subject was introduced by reference to early experiments of *O. Lodge* and *J. Kendall*, and the conditions affecting electromigration and the types of cells used for inorganic separations were described. Examples of separation achieved on (a) paper and (b) in agar jelly were given. The effect of complex-forming agents and the use of columns was described.

The combination of electromigration with solvent flow chromatography was described. The types of cell used for discontinuous and continuous separations, the principles involved in continuous and discontinuous procedures, and examples of the separations attained by such processes were given. One-way, two-way and three-way separations and the use of complex-forming reagents were described.

The methods have been applied to the separation of rare earths and radioactive elements from other inorganic material.

The use of ion-exchange resins in electromigration was also described.

"The Use of Paper Electrophoresis in the Study of Nucleic Acids", by *Roy Markham*, M. A., Ph. D.

The degradation products of nucleic acids produced by chemical or enzymatic hydrolysis are extremely difficult substances to separate by chromatographic methods. This is largely because they occur as families of compounds having very similar structures and differing only in their purine and pyrimidine composition. Fortunately, these bases contain specific ionising groups, and by taking advantage of their differing pK values it

is possible to effect the separation of the various compounds by electrophoresis on paper.

Although to some extent empirical, the method has the great advantage that predictions as to the relative rates of movement of various compounds can be made with some confidence, and conversely the method can be used to detect the presence or absence of certain groupings in the molecules by the use of very small amounts of material. This is analogous to electrometric titration, which requires many times the quantity of the substance.

Besides its purely analytical use, the paper electrophoresis method can be used in the preparation of reasonably large amounts of pure materials, and by the use of high voltage gradients, combined with adequate cooling, such separations can be carried out in one to three hours.

The design of an inexpensive high-voltage paper electrophoresis apparatus was described.

"Paper-Strip Electrophoresis of Serum Proteins", by *A. L. Latner*, M. Sc., M. D., F. R. I. C.

The apparatus and technique for paper-strip electrophoresis was briefly described. A brief account was also given of the methods of staining and scanning used by the author, including a simple visual method of scanning. The procedure has proved quantitative and evidence for this was given. The method cannot be strictly compared with the classical Tiselius procedure on serum. This also estimates lipid material in combination with proteins which does not affect the paper-strip method.

Results obtained with the sera of different animals were discussed, since interesting differences between species have been observed. Some applications of the technique to problems of human disease were also given.

The meeting was preceded by an afternoon visit to the Esso Refinery at Fawley.

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, November 4th, 1953, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London W. 1. The Chair was taken by the President, *Dr. D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., and over 80 members and visitors, including members of the Iron and Steel Institute, the Institution of Mining and Metallurgy, the British Iron and Steel Research Association, and the British Non-Ferrous Metals Research Association, were present.

The subject of the meeting was "The Determination of Niobium in Minerals and Mineral Dressing Products" and the following papers were presented:

"The Absorptiometric Determination of Niobium in Some African Low-grade Minerals and Mineral Dressing Products", by *G. W. C. Milner*, B. Sc., F. R. I. C., A. Inst. P., and *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C.

A method was described for the determination of between 0.05 per cent and 16 per cent of niobium pentoxide in head samples and mineral dressing fractions produced during treatment of Sukulu soils (mainly magnetite, apatite, and quartz) and Nigerian granite (mainly quartz and cryolite). After chemical attack on the sample, the niobium is separated from the bulk of the other materials by precipitation with tannic acid and cinchonine with silica as carrier, and is finally determined absorptiometrically with

potassium thiocyanate. The separation steps need not be quantitative because radiometric correction for losses is made by incorporating niobium-95 tracer in the procedure.

"The Absorptiometric Determination of Niobium in Some African Low-grade Ores", by *A. E. O. Marzys*, B. Sc., A. R. I. C.

The absorption of light in a region near to the ultra violet by the reduced niobium-thiocyanate complex in an organic medium is made a basis for the determination of niobium in low-grade ores and minerals. The respective merits of a mixture of acid acetone and of ether extract as a solvent were described. The method has been adapted for use with a Spekker absorptiometer provided with a mercury vapour lamp. Four modifications of the main procedure were described for use in the presence of certain interfering elements.

Results for a variety of African soils and minerals were compared with those obtained by gravimetric methods. The precision of the method is as good as, and probably better than, that of gravimetric methods when applied to complex soils and rocks of low niobium content. The speed and ease of manipulation are greatly increased.

By suitable adjustment of the amounts of material used, the method can be extended to all niobium minerals. The ratio of niobium to tantalum in mixed oxides can be rapidly found by determining niobium and titanium colorimetrically and calculating the tantalum content by difference.

"Spectrographic Determination of Niobium and Tantalum in Sukulutype Soils", by *C. S. Campbell*, M. A., and *D. Nicholas*.

A solution method for the spectrographic determination of niobium and tantalum in a low-grade ore was described. After an initial hydrochloric acid extraction, the sample residue is taken up in hydrofluoric acid. Molybdenum is added as internal standard and the solution is fed into a condensed arc discharge from a porous cup electrode. The lines Nb 2698 Å and Mo 2688 Å give a standard deviation of about 2 per cent; tantalum is present in much smaller concentration and is estimated visually by using the line Ta 2685 Å.

"Inorganic Chromatography on Cellulose. Part XIV. A Shortened Method for the Determination of Niobium and Tantalum in Minerals and Ores", by *R. A. Mercer* and *R. A. Wells*, B. Sc., A. R. I. C.

A chromatographic procedure for the extraction of the mixed oxides of tantalum and niobium from minerals and ores was described. A solution of the sample in hydrofluoric acid containing ammonium fluoride is absorbed on cellulose and transferred to a 3-inch column of cellulose. Complete extraction of the niobium and tantalum is attained by passing 400 ml of methyl ethyl ketone, containing 15 per cent *v/v* of 40 per cent hydrofluoric acid, through the column. The separation is complete from all metals other than tungsten. The two oxides, recovered from this solvent, are subsequently separated by further chromatography or estimated without separation by a suitable colorimetric procedure.

"The Colorimetric Estimation of Niobium and Tantalum with Pyrogallol", by *E. C. Hunt*, B. Sc., A. R. I. C., and *R. A. Wells*, B. Sc., A. R. I. C.

Colorimetric procedures for the estimation of niobium and tantalum in mixtures of the oxides of two metals were described. The method is applied

to the estimation of the two metals in mixtures obtained by their chromatographic extraction from minerals and ores. The determinations are based upon the coloured complex formed between tantalum and pyrogallol in acid solution and between niobium and pyrogallol in alkaline solution. Both systems obey Beer's law and, with 1-cm. cells, the optimum limits of concentration are 0 to 20 p. p. m. for niobium and 0 to 80 p. p. m. for tantalum. The effect of variation in p_H and the interference of a number of cations and anions is recorded.

"Inorganic Chromatography on Cellulose. Part XV. A Rapid Method for the Determination of Niobium in Low-grade Ores", by *E. C. Hunt*, B. Sc., A. R. I. C., and *R. A. Wells*, B. Sc., A. R. I. C.

A rapid and simple method was described for the determination of niobium in a hydrofluoric acid solution of an ore; it makes use of upward diffusion on a paper strip. The niobium is detected as a yellow band by spraying the strip with tannic acid. An accurate estimation of niobium can be made by direct visual comparison of the band with standard strips. Alternatively, a simple densitometer, which was described, permits a direct estimation to be made of the niobium on the strip. The chromatographic separation takes 20 minutes, and a simple technique for running 10 separations simultaneously was described. An accuracy of 10 per cent is attained for ores containing 0.16 to 0.6 per cent of Nb_2O_5 .

Buchbesprechungen.

Felix Machatschki: Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage.

Mit einem Anhang: Ein kristallchemisches Mineralsystem. Mit 229 Textabb., VII, 378 S. Wien: Springer-Verlag. 1953. Geb. S 215,—, DM 36,—, \$ 8,60, sfr. 37,—, £ 3 1/6.

Der bekannte österreichische Mineraloge und Kristallchemiker hat mit dem vorliegenden Lehrbuch den modernen kristall- und geochemischen Gesichtspunkten weitgehend Rechnung getragen. Die natürlichen primären und sekundären Mineralgesellschaften (Paragenesen) werden zur systematischen Grundlage genommen, während in fast allen bisherigen Mineralogiebüchern eine mehr oder minder künstliche Systematik angewendet wurde. Vor allem sind im Buche von *Machatschki* die Mineralformeln als Konstitutionsformeln auf Grund des neuesten Standes der Strukturforschung aufgestellt worden. Auf einige kurze Einleitungskapitel über die Mineralformeln, Systematik der Minerale und die Radien der wichtigsten Ionen- und Atombausteine in Mineralien folgt ein Abschnitt: „Geochemie“ mit einer Zusammenstellung der Elementgehalte in magmatischen Gesteinen, Meteoriten und in der Sonnenatmosphäre. Im Hauptteil werden zunächst die primären Mineralien (liquidmagmatische, pegmatitisch-pneumatolytische, hydrothermale, vulkanisch-exhalative Mineralbildungen), dann die Verwitterungs- und Sedimentationsminerale, weiters die metamorphen Mineralien (Mineralien der Kontakt- und Regionalmetamorphose) und schließlich die Erzminerale ausführlich beschrieben. Neben den kristallstrukturellen und physikalischen Eigenschaften werden vor allem die geochemischen Verhältnisse näher beleuchtet und das Vorkommen seltener Elemente in den Mineralien berücksichtigt. Von besonderem Interesse für den Strukturforscher sind die im Anhang in Tabellen eines kristallchemischen Mineralsystems gegebenen Daten, die die Strukturformel, die Koordinationszahlen, Gitterkonstanten der Elementarkörper und andere wichtige Daten enthalten.

Die Ausstattung des Buches durch den Verlag ist vorbildlich, zahlreiche Abbildungen illustrieren den Text. Ein Literaturverzeichnis der wichtigsten Lehrbücher, Nachschlagwerke und Mineralbestimmungstabellen ist beigegeben. Das vorliegende Lehrbuch wird sich nicht nur unter den Mineralogen und Kristallchemikern, sondern auch unter den Geochemikern und analytischen Chemikern viele Freunde erwerben, da es kristallchemische und geochemische Probleme stärker berücksichtigt als andere Lehrbücher der Mineralogie.

H. Haberlandt-Wien.

Harold F. Schaeffer: Microscopy for Chemists. VIII, 264 S. New York-Toronto-London: D. van Nostrand Co., Inc. 1953. \$ 4,50.

Le microscope est resté un instrument de travail des biologistes et géologues et son maniement est encore peu familier pour le chimiste. Tout ce qu'il pouvait en tirer semblait limité à l'identification cristalloscopique organique et minérale. Les renseignements d'ordre quantitatif susceptibles d'être

fournis par cet instrument ont échappé aux chimistes jusqu'en ces derniers temps, malgré les publications sur le sujet, parues depuis tantôt 50 ans.

L'auteur présente le sujet d'abord d'un point de vue général, ensuite par une série de manipulations bien décrites et permettant à un non initié de prendre connaissance des techniques microscopiques utiles aux chimistes.

La partie générale comporte dix chapitres traitant des lentilles, du passage de la lumière au travers du système optique du microscope, des objectifs et oculaires et de l'éclairage. Ensuite sont donnés les principes de la préparation de témoins permanents tels que préparations microscopiques et microphotographies. Du VI au X chapitre l'auteur traite de l'usage du microscope à des fins quantitatives, en lumière polarisée, pour des usages inorganiques ou organiques. Chacun de ces chapitres est complété par des problèmes, des questions à résoudre en relation avec la matière traitée et la pratique courante du laboratoire de chimie.

L'emploi du microscope pour la mesure de l'indice de réfraction des liquides et des solides à la température ordinaire et à la fusion fait l'objet de descriptions étendues. L'analyse quantitative de mélanges (composition centésimale) en utilisant l'indice de réfraction à la fusion est décrite ainsi que l'appareillage nécessaire.

Trente deux manipulations en relation avec les chapitres généraux étudiés constituent la deuxième partie de cet ouvrage. Entre autre, il s'agira de déterminer la distance focale (ref. Chap. général II) la luminosité critique, oblique, symétrique, comment éclairer des objets opaques, mesurer les objets observés. L'auteur revient alors sur la méthode pratique de déterminer les indices de réfraction par immersion. Une liste de références de solides et une autre de liquides sont données. L'emploi de la plaque chauffante microscopique de *Kofler*, fait l'objet de renseignements détaillés pour la détermination des températures de fusion sur un seul cristal, pour la sublimation, et pour la détermination de l'indice de réfraction.

A partir de la 20e manipulation, l'auteur s'occupe des procédés d'identification chimique au microscope: identification d'éléments minéraux, notamment dans un revêtement de protection. Mention spéciale est faite pour le sodium et les anions. Les fonctions organiques mentionnées sont: les alcools, aldéhydes, cétones, les phénols, les amines, les amides, les sulfamidés. Des dérivés de référence sont recommandés avec leurs caractères spécifiques. L'attention du chimiste est attirée sur les services que peut rendre la fluorescence dans l'identification. Une liste de produits est soumise à l'observation du point de vue de fluorescence et de brillance. Un dernier exercice d'identification cristalline des cations est donné en utilisant l'isoquinoléine. Chaque manipulation est accompagnée d'un certain nombre de questions que le chimiste peut résoudre en rapport avec la matière vue précédemment et se rapportant à des problèmes posés dans la pratique.

Les sources bibliographiques sont citées au long du texte et classées dans l'ordre à la fin de l'ouvrage. Les livres mentionnés sont aussi groupés de manière à informer le lecteur aussi parfaitement que possible. Cet ouvrage est très clair et constitue un bon guide pour le chimiste qui désire se familiariser avec le microscope et en tirer tout le profit. C'est aussi un bon manuel pratique pour des étudiants en chimie, leur donnant sous une forme concise la pratique des méthodes les plus modernes de travail chimique au microscope.

A. Lacourt-Bruxelles.

From the Dirección Nacional de Química, Rosario, Argentina.

Titrimetric Semimicro Determination of Reducing Sugars in Wines and Liquors.

By

Alberto J. Llacer*.

With 2 Figures.

(Received March 30, 1953.)

Our laboratories use the "official" *Fehling-Causse-Bonnams* method for the titrimetric determination of reducing sugars in wines and liquors. This is a modification of the original *Fehling* method¹, which uses ferro-cyanide to keep the cuprous oxide in solution and adds methylene blue² as internal indicator in the titration. The titer of the alkaline copper solution is determined by controls which assume that 0.0475 g of sucrose, after inversion, should decolorize 15.00 ml of the alkaline copper solution. This paper deals with the performance of the method on a semimicro scale which has been found practical for the purpose.

Apparatus.

Buret, modified *Hybbinette-Pichler* buret³ with a total capacity of 1.5 ml, each millimeter of the scale corresponding to approximately 5.1 μ l, precision approximately $\pm 1 \mu$ l since the position of the meniscus could be read within ± 0.2 mm.

Stand for titration vessel and heater with vertical and horizontal rack-and-pinion adjustment, Fig. 1.

Mechanical stirrer, conventional or *Kirk* type.

Precision transfer pipet, 1.5-ml capacity, for measuring the alkaline copper solution.

Beaker for titration, 35 mm in diameter, 40 mm high, and 30 ml in capacity.

Reagents.

Standard invert sugar solution, 5 g/liter. Pure sucrose is washed with ethanol and dried to constant weight at 70° C. Treat 4.7500 g of

* Córdoba 2650 (R 32), Rosario, Argentina.

this sucrose with 5 ml conc. hydrochloric acid and dilute to 100 ml. Allow to stand for 3 days at 20 to 25° C or for 7 days at 12 to 18° C. Then neutralize with sodium hydroxide, add 2 g pure phenol, and dilute to 1000 ml. The solution is stable for a period of several months.

Alkaline copper solution. (A) Copper sulfate pentahydrate, free from iron, is recrystallized. Dissolve 12 g of the dried pentahydrate to give 1000 ml solution and filter. (B) Dissolve 65 g Rochelle salt, 40 g sodium hydroxide, and 18 g potassium ferrocyanide of reagent grade in 1 liter water; allow the solution to stand for 2 days and then filter through a porcelain or asbestos mat. To obtain the alkaline copper solution mix equal volumes of A and B previous to use. A fresh mixture should be prepared every day since it undergoes a slow change even if protected from air and light.

Potassium carbonate solution, 40%. Dissolve 400 g anhydrous potassium carbonate in 600 ml water, cool to room temperature, filter through porcelain or asbestos mat, and dilute to 1 liter.

Clarifying solution, approximately 25% solution of reagent grade, crystallized lead acetate.

Methylene blue indicator solution. Dissolve 0.2 g methylene blue in 0.5 ml pyridine and dilute with water to 100 ml.

Potassium oxalate, reagent grade.

Charcoal, activated vegetable carbon.

Buret³.

The buret, Fig. 1, was made from a 50-cm length of thick-walled Pyrex capillary tubing of 2.5-mm bore. The vertical portion *a* was given a length of 4 to 5 cm, and the diameter of the orifice of the tip was made about 0.2 mm. The tip was cut near *a* and the two pieces joined with rubber tubing so that the buret could be more rapidly filled by removing the tip. The other end of the uniform capillary was connected with flexible rubber tubing to a safety bulb which could be connected to either a suction or a pressure line. The buret was filled with standard invert sugar solution and the tip inserted into the boiling reaction mixture as in actual titration. The buret was then inclined until the rate of outflow became approximately 5 μ l (1 mm) per second. The position of the buret was marked on the stand so that it could be reproduced in titrations. The calibration of the buret was performed as described in previous publications^{3,4}.

Standardization of Alkaline Copper Solution.

The buret is rinsed and finally filled with standard invert sugar solution which is taken up slightly above the zero mark. After cleaning

the outside of the tip with soft filter paper, the meniscus is adjusted to the zero mark by briefly touching the paper to the orifice of the tip. The zero adjustment as well as all other readings are performed with the aid of the magnifying lens *G* which slides along a rod mounted parallel to the buret.

Exactly 1.500 ml of the alkaline copper solution are pipetted into the titration beaker and treated with 8.5 ± 0.2 ml of 40% carbonate solution. The solutions are mixed by swirling, and the beaker is then

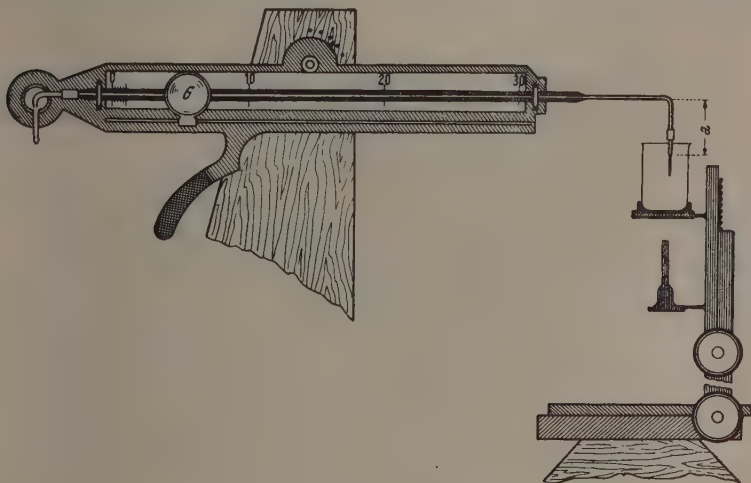


Fig. 1. Buret.

placed upon the wire gauze of the elevating stand. The microburner is used to heat the mixture to boiling and finally adjusted to maintain a slow rate of ebullition.

The buret is inclined to the predetermined position giving a rate of outflow of $5 \mu\text{l}/\text{sec}$. The titration vessel is raised so that the surface of the boiling liquid is just below the tip of the buret. The mechanical stirrer is inserted into the solution so that it will not interfere with the buret tip and set in motion. The titration is started by raising the beaker slightly so that the tip of the buret becomes just immersed in the boiling solution. If necessary, the inclination of the buret is adjusted to obtain the desired rate of flow.

When the blue color of the titrated solution has become almost completely discharged, the buret is swung into the horizontal position to stop the flow. One to 3 drops of methylene blue indicator solution are added to the titrated solution from a medicine dropper with 1 to

1.5 mm O. D. at the tip. The titration is then continued by briefly touching the tip of the buret, at intervals of 5 seconds, to the surface of the boiling solution so that the meniscus travels about 0.5 mm each time contact is made. The end point is taken when the clear solution has become colorless or pale yellow.

The volume of standard invert sugar solution required to reach the end point should correspond to 2.050 ± 0.001 mg of invert sugar. Otherwise, the concentration of the alkaline copper solution must be adjusted by adding copper solution or water, as the case may require, to obtain the specified titer.

Preliminary Treatment of Wines and Liquors.

a) *Dry Wines or Liquors* containing over 20% by volume of alcohol: 25.00 ml are measured into a porcelain dish or a beaker and neutralized with the volume of 1-n sodium hydroxide calculated on the basis of the

Table I. Dilution of Sample.

Extract, grams per liter	Approx. sugar content, grams per liter	Dilution <i>d</i>
0—30	0—10	$\frac{1}{1}$
30—40	10—20	$\frac{1}{2}$
40—70	20—50	$\frac{1}{5}$
70—125	50—100	$\frac{1}{10}$
125—300	100—275	$\frac{1}{25}$

preceding determination of acidity. The mixture is evaporated on the steam bath to a volume of 5 ml, and the residue is transferred to a 25-ml volumetric flask and diluted with water to the mark. After thorough mixing, the solution is used for the determination of the invert sugar.

b) *Sweet Wines and Liquors* are diluted with water as indicated by Table I and the preceding determination of the extract. Exactly 25.00 ml of the diluted solution is then treated as directed under a).

Determination of Invert Sugar.

Clarifying and Decolorizing: 9.00 ml of the prepared solution or dilution is treated in a 160 × 16-mm test tube, with 1.00 ml of clarifying solution. If the liquid is colored, charcoal is added in 50-mg portions, thoroughly shaking after each addition and keeping count of the number of portions, until the color is nearly completely removed. After the last shaking, the mixture is allowed to stand for 2 minutes and then filtered through a dry, small, fluted filter. The filtrate is treated with solid potassium oxalate or sulfate to precipitate the excess of lead. The clear supernatant solution is used for titration.

Titration. The buret is first rinsed with the solution and then filled with it to the zero mark. The titration is performed as described for the standardization of the alkaline copper solution.

Computation of Sugar Content. The content of reducing sugar follows from the equation.

Concentration = $\frac{2.255}{d \cdot M} + \frac{2.255}{d \cdot M} \cdot \frac{2n}{100}$ g sugar/liter where d is the dilution prescribed by Table I, M the volume in milliliter of the solution added from the buret during the titration, and n the number of 50-mg portions of charcoal added for decolorizing.

The equation contains two empirical corrections. The figure $2.255 = 2.050 + 0.2050$ corrects for the dilution of the sample solution by the clarifying solution and, possibly, for adsorption losses connected with clarifying and filtration. The second item in the equation corrects for adsorption of reducing sugar by the charcoal.

Accuracy and Precision.

The precision of the method was established by the performance of 3 series of 10 determinations, the results of which are given in Table II. A relative standard deviation of 4 parts per thousand seems assured.

The best accuracy is obtained by titrating with the sample solution in as closely the same manner and under as nearly the same conditions as when titrating with the standard invert sugar solution. The sugar concentrations of the two solutions must also not differ widely, wherefore sweet wines and liquors are diluted to bring the concentration of reducing sugar into the range of 3 to 10 g/liter. That the sugar equivalent of the alkaline copper solution varies with the condition of the titration was already known to *Soxhlet*⁵. On the small scale, the above specified rates for the addition of the sugar solution have been found most satisfactory. Mechanical stirring gives a quicker and sharper end point, but may be omitted. The rate of boiling must be controlled so that vaporization of the titrated solution does not become excessive and does not produce significant changes of concentration.

In addition, attention should be given to the following items: a) the alkaline copper solution slowly changes its titer and should be freshly mixed every day; b) traces of iron introduced with the reagents (copper sulfate) will change the titer of the alkaline copper solution which assumes a green coloration; c) the use of pyridine in the preparation of the indicator solution prevents the flocculation of the dye in the boiling solution; d) the amount of indicator used in titration is not too critical but an excess should be avoided; e) the removal of most of the alcohol of wines and liquors is necessary since the lowering of the surface tension of the titrant would otherwise render unreliable the operation of the buret; and f) an excess of lead left in the titrant would produce a heavy turbidity in the titrated solution and cause clogging of the tip of the buret.

The error resulting from the adsorption of reducing sugar must be approximately proportional to the amount of charcoal added for decolorizing. To test this proposition, controls were performed with a standard invert sugar solution for which 5.50 g invert sugar per liter had been

Table II. Precision of Method.

Sample	Scale Reading, mm	Equivalent volume 10^{-3} ml	Deviation from Mean 10^{-3} ml
Standard Invert Sugar Solution	80.0	408.0	2.1
	80.0	408.0	2.1
	80.0	408.0	2.1
	79.5	405.4	0.5
	79.0	402.9	3.0
	79.5	405.4	0.5
	80.0	408.0	2.1
	79.5	405.4	0.5
	79.5	405.4	0.5
	79.0	402.9	3.0
		Mean 405.9	standard deviation: ± 0.0019 ml or ± 0.004
Wine	122.0	622.2	1.7
	122.5	624.7	0.8
	122.0	622.2	1.7
	123.0	627.3	3.4
	122.0	622.2	1.7
	122.0	622.2	1.7
	122.5	624.7	0.8
	123.0	627.3	3.4
	122.0	622.2	1.7
	122.5	624.7	0.8
		Mean 623.9	standard deviation: ± 0.0020 ml or ± 0.003
Liquor	70.8	361.1	0.4
	70.2	358.0	1.7
	70.5	359.5	0.2
	71.0	362.1	1.4
	71.0	362.1	1.4
	70.5	359.5	0.2
	70.0	357.0	2.7
	71.0	362.1	1.4
	70.0	357.0	2.7
	70.5	359.5	0.4
		Mean 359.7	standard deviation: ± 0.0015 ml or ± 0.004

found without charcoal treatment. The empty circles of Curve A, represent means of two determinations computed by using only the first item of the above given equation. The corresponding dotted circles,

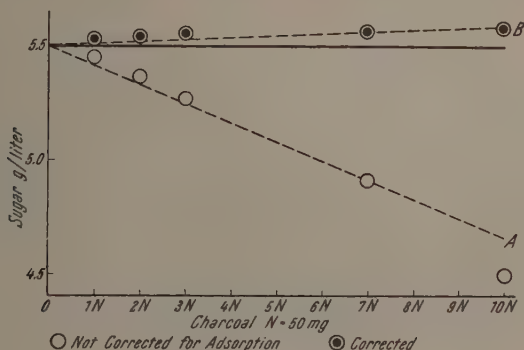


Fig. 2. Effect of Charcoal.

Curve B, show the improvement obtained from including the second item of the equation which represents a 2% correction per 50 mg adsorbent. It is necessary to redetermine this correction for each batch of charcoal.

Summary.

A semimicro modification of the method of *Fehling-Causse-Bonnams* is described for the determination of invert sugar in wines and liquors. A relative standard deviation of 4 parts per thousand is obtained by closely adhering to a standardized procedure which is also required for the attainment of accuracy.

Zusammenfassung.

Ein Halbmikroverfahren der Methode von *Fehling-Causse-Bonnams* wird für die Bestimmung von Invertzucker in Wein und Likören beschrieben. Der relative mittlere Fehler konnte durch Konstanthaltung der Versuchsbedingungen auf 0,4% beschränkt werden, eine Maßregel, die für die Erzielung richtiger Ergebnisse erforderlich ist. Die zur Entfärbung verwendete Pflanzenkohle adsorbiert auch etwa 2% des reduzierenden Zuckers pro 50 mg Kohle und der dadurch bedingte Korrektionsfaktor muß durch Kontrollanalysen mit Invertzuckerlösungen bekannten Gehaltes für jede Kohlesorte bestimmt werden.

Résumé.

On décrit un procédé semi-micro pour la méthode de *Fehling-Causse-Bonnams* pour le dosage du sucre interverti dans le vin et les liqueurs. L'erreur relative moyenne a pu être limitée à 0,4% par maintien constant des conditions de l'expérience; cette mesure est nécessaire pour l'obtention

de résultats corrects. Le charbon végétal utilisé pour décolorer adsorbe environ 2% de sucre réducteur pour 50 mg de charbon et le facteur de correction qui en résulte doit, dans les analyses de contrôle, être déterminé pour chaque qualité de charbon avec des solutions de sucre interverti de teneur connue.

Literature.

- ¹ *H. Fehling*, Ann. Chem. **72**, 106 (1849).
- ² *J. H. Laue* and *L. Lynom*, J. Soc. Chem. Ind. **42**, 32 (1923); *P. E. Saz*, Analisis Químico Industrial, p. 307. Barcelona: Casals. 1926.
- ³ *Anna-Greta Hybbinette* and *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **30**, 15 (1942); *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis, pp. 256—60. New York: J. Wiley & Sons. 1942.
- ⁴ *A. J. Llacer* and *J. A. Sozzi*, Anales de Farmacia y Bioquímica **16**, 2—3, 82 (1945).
- ⁵ *C. H. Hutchinsen*, Pharm. J. **3**, 721 (1880), includes a translation of the papers of *Soxhlet*; Allen's Commercial Organic Analysis, 4th ed., vol. 1, p. 335. London: J. a. A. Churchill. 1911.

From the Microanalytical Laboratory, Stamford Research Laboratories,
American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut, U. S. A.

The Silver Absorbent Method for Sulfur with Milligram and Decimilligram Samples.

By

J. A. Kuck and Elizabeth C. Grim.

With 2 Figures.

(Received August 1, 1953.)

In 1897 *Dennstedt*¹, in reporting a simultaneous determination of carbon, hydrogen, sulfur, and chlorine in organic compounds, observed that "molecular" silver will absorb "the entire halogen, and the greater part — often even the entire amount — of sulfur as silver sulfate". On this principle he reported direct analyses for sulfur and indirect analyses for halogen by dissolving off the absorbed $\text{AgX} - \text{Ag}_2\text{SO}_4$, reprecipitating and removing from solution the total soluble silver, and finally determining the sulfate ion gravimetrically as barium sulfate. Almost 40 years later *Kirner*², in connection with work on a simultaneous determination of carbon, hydrogen, and oxygen in sulfur-containing compounds, studied the fate of sulfur in the *Pregl* carbon-hydrogen tube filling and concluded that the major oxidation product sulfur trioxide, with a trace of sulfur dioxide, is quantitatively absorbed as silver sulfate on silver gauze. Later *Huffman*³, *Belcher* and *Spooner*⁴, *Stragand* and *Safford*⁵, *Zinneke*⁶, and *Korshun*⁷ reported sulfur methods based upon the silver absorbent principle, but differing in the final determination. For the latter, electro-deposition of the dissolved silver ion, differential weighing of the silver before and after water extraction, direct weighing of the sulfate increase, and iodometric titration of the soluble silver were used. All of the above investigators achieved success in the use of silver as an absorbent for sulfur oxides.

The mechanism for the formation of silver sulfate has not yet been decided. According to *Korshun*⁸ the quantitative formation of silver sulfate proceeds independently of whether it is sulfur dioxide, sulfur trioxide, or a mixture of both that reaches the silver. He holds that any direct reaction between

sulfur trioxide and hot silver to form silver sulfite with a subsequent oxidation to silver sulfate by the oxygen gas stream is unlikely. Supporting evidence lies in the fact that silver sulfite when heated to 650° in oxygen decomposes with a liberation of sulfur dioxide⁹ instead of being oxidized to silver sulfate. Another objection to the silver-sulfur trioxide reaction is that any valid mechanism for the formation of silver sulfate must account for the participation of sulfur dioxide which is formed in considerable amount along with sulfur trioxide in the combustion of many sulfur compounds. In the platinum catalyzed equilibrium between sulfur dioxide, sulfur trioxide, and oxygen the best temperature for 100% SO_3 is 400°C . Consequently at the normal combustion temperature, which is several hundred degrees higher, there must be sulfur dioxide present with which the silver must react if the sulfur absorption is to be quantitative.

Korshun's findings concerning the proper temperature of the silver gauze in the combustion of toluene sulfonamide show that the silver must be heated to between 620° and 740° for the sulfur figures to approach the theory⁷.

Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide by surface silver oxide on the silver and a subsequent neutralization of the sulfur trioxide by more oxide to form silver sulfate is also untenable. Silver oxide (decomposition point 250°) does not exist on silver at the temperature and oxygen pressure of the combustion. It is generally accepted that the increased oxygen content above 400° (temperature of minimum solubility) and up to the melting point of silver (960.5°) is due to increasing amounts of dissolved oxygen gas. Below 400° , the increasing oxygen content is probably due to larger proportions of silver oxide.

Perhaps the simplest explanation for silver sulfate formation from sulfur dioxide is a catalytic reaction between sulfur dioxide and oxygen with two electrons from the silver. A similar conversion of sulfur trioxide by atomic oxygen and a pair of electrons is not so easy to picture, however, unless one wishes to assume a solid solution of oxygen atoms in the metal.

This paper reports a rapid method for sulfur in the absence of halogen or alkali metals, based upon the formation of silver sulfate and direct determination of the increase of weight. A new combination of techniques such as a rapid flow of oxygen, pyrolytic decomposition of the sample within a quartz capsule, and reversed direction in burning characterize the method. The procedure has been extended to the analysis of decimilligram samples by use of the Garner quartz fiber balance recently reported¹⁰. A statistical study is also reported involving: a) in the *milligram* range: results obtained in a series of analyses of four test samples and analytical figures for a number of routine laboratory samples analyzed by both the silver absorbent procedure and some other method; b) in the *decimilligram* range: a comparison of the accuracy and precision obtainable with the milligram and decimilligram procedures.

With a method for decimilligram samples as the ultimate goal it was necessary to select a simple procedure embodying the fewest sources of error. The silver absorbent method seemed the best because it involves a minimum of handling operations. Before a decimilligram procedure was attempted, accuracy of the method was tested in the milligram

range by repeated analyses of four compounds of known purity (Table I) and by comparison with determinations on identical sample material using *Carius* and *Pregl* procedures. Such comparison shows the new

Table I. Determinations on Milligram Samples.

Compound	Theory % S	Mean of 10 Analyses	σ
Natl. Bur. Standards cystine	26.68	26.55	± 0.11
Sulfathiazole	25.11	25.00	± 0.10
Sulfanilamide	18.62	18.54	± 0.16
5-hydroxyethyl-6-methyl-2-thiouracil	17.32	17.12	± 0.16

σ = standard deviation of the series (standard error of estimate).

method to be as good as the two traditional ones in accuracy. In convenience, however, the silver absorbent method has two important advantages: 1. rapidity and 2. elimination of the tedious barium sulfate filtration or of a difficult indicator titration.

When twenty-six 2- to 3-mg samples, either liquid or solid and with or without phosphorus as an additional element, were analyzed by two methods, 20 yielded results by one method which differed from the other by not more than 0.3% S. Of the remaining 6, two were between 0.3% and 0.4% S apart, three between 0.4% and 0.5%, and in only one instance were the results more than 0.5% apart. In a statistical analysis of the data there was no evidence that the silver absorbent method gives consistently less accurate figures, either higher or lower, than the traditional methods. Consequently the silver absorbent method has been relied upon by this laboratory for many sulfur determinations.

Tolerances with Decimilligram Samples.

Tolerance in Sample Weight. Table II shows tolerances in sample weighing for two sulfur-containing compounds with different sulfur percentages; cystine, 26.68% S, and sulfanilamide, 18.62% S. Here the allowable error ranges from ± 2.3 to $\pm 14.16 \mu\text{g}$ in sample sizes

Table II. Tolerance in Sample Weight.

Compound	Theory % S	Sample Size		
		0.2 mg mg Diff. per $\pm 0.3\%$ S	0.5 mg mg Diff. per $\pm 0.3\%$ S	1.0 mg mg Diff. per $\pm 0.3\%$ S
Cystine	26.68	0.0023	0.0056	0.0108
Sulfanilamide	18.62	0.0033	0.0080	0.0146

ranging from 0.2 to 1.0 mg. The figure $\pm 0.74 \mu\text{g}$ previously reported for the error in weighing a sample on the Garner balance¹¹ falls well within the tolerance limits.

Tolerance in Weight of SO₄. Table III shows tolerances in weight of SO₄ calculated for the same sample sizes of the same two compounds. The figures range from 2 to 9 μg . They must be compared with the accuracy to be expected in weighing the silver gauze roll on the Garner balance. The reproducibility for this operation as determined by repeated weighings over a period of 6 hours was found to be $\pm 0.63 \mu\text{g}$. From this figure the standard deviation of the difference of two weighings of the silver roll comes to $\sqrt{2} \cdot \pm 0.63$ or $\pm 0.89 \mu\text{g}$. This in turn when multiplied by a "t" factor of 2 gives $\pm 1.78 \mu\text{g}$ which falls well within the SO₄ tolerance for 1.0-mg and 0.5-mg samples; with 0.2-mg samples it lies barely within the tolerance.

Table III. Tolerance in Weight of SO₄.

Compound	Theory % S	Sample Size		
		0.2 mg mg Diff. per $\pm 0.3\%$ S	0.5 mg mg Diff. per $\pm 0.3\%$ S	1.0 mg mg Diff. per $\pm 0.3\%$ S
Cystine	26.68	0.0019	0.0045	0.0090
Sulfanilamide	18.62	0.0018	0.0045	0.0090

The maximum error to be expected from their accumulation can be calculated from the two errors in weighing sample and sulfate. For a 1-mg sample of cystine this error is $\pm 0.06\%$ S; for a 0.5-mg sample, $\pm 0.12\%$ S; and for a 0.2-mg sample, $\pm 0.31\%$ S. Therefore, as far as weighing operations with the Garner balance in the silver absorbent procedure are concerned, there should be no difficulty in analyzing 1-mg and 0.5-mg samples, but with 0.2-mg samples good analyses may be a matter of chance. This prediction was confirmed by the experiment.

Experimental.

Method for Milligram Samples.

Apparatus. For the analysis of milligram samples no unusual apparatus is required. The furnace arrangement, however, is slightly different, there being an extra short furnace *A* (Fig. 1-*A*) in addition to the usual two of the carbon-hydrogen assembly, *B* and *C*. In the sulfur determination the two short furnaces do not travel. Furnace *A* surrounds a quartz capsule *E* containing the special microcombustion boat *D*. Dimensions of the capsule and boat are given in Fig. 2. Furnace *B* covers the Heraeus platinum contact star with cylinder *F*¹². Furnace *C* covers a similar star *G* and the silver gauze roll *H*. The latter consists of 30 mesh silver screen,

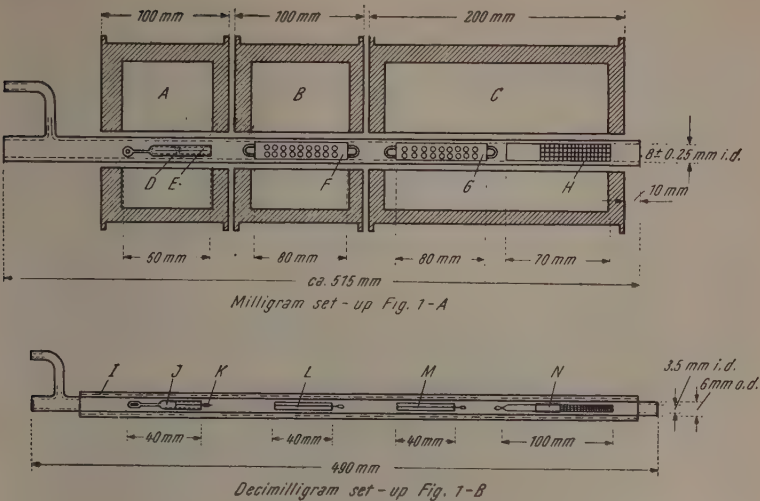


Fig. 1. Combustion Trains.

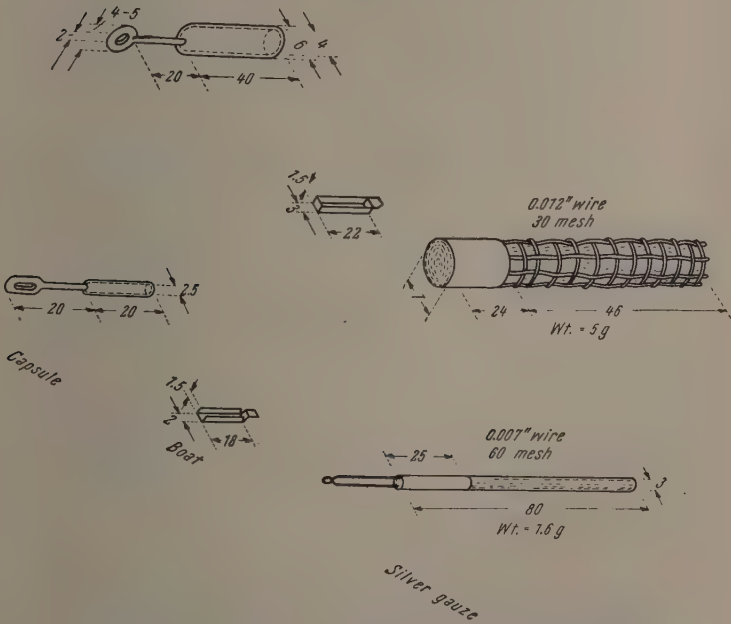


Fig. 2. Dimensions in Millimeters for Milligram and Decimilligram Equipment.

rolled up tightly and inserted into a platinum sleeve which is one-third the length of the roll. Dimensions of the roll are given in Fig. 2. It fits snugly inside the standard heavy wall quartz combustion tube. It is withdrawn from the combustion tube by means of the usual heavy platinum wire hook and is carried to the balance in a clean glass Petri dish. For weighing on the microbalance the silver roll is picked up with the forceps and laid across the hooks of the balance pan. Experience has shown that it can be handled in this manner without loss of silver sulfate since the area of attack on the silver lies just beyond the edge of the platinum sleeve. Deep erosion occurs at this location and a circular groove appears in the gauze after cleaning a few times. More than half of the exposed gauze appears to be completely unattacked, however, and most of the reaction with the sulfur oxides seems to take place on the part of the roll within the sleeve.

A stream of oxygen for the combustion passes the usual pressure regulator and purifying train and enters through a side arm. A Mariotte bottle at the exit end of the combustion tube serves for measuring the oxygen velocity at the start of the day.

Procedure. The silver gauze roll is made ready for use by first immersing it in 1:1 nitric acid, washing successively with distilled water and alcohol, drying, and igniting in the tube in a stream of oxygen to constant weight.

The oxygen flow is adjusted to 55 to 60 ml per minute by means of the Mariotte bottle. This is done once a day. The exit end of the combustion tube is left open at all other times.

A 3-mg sample is weighed into a shallow boat which is then inserted in the capsule. Then the capsule, stars, and gauze roll are placed in their proper positions in the tube. Furnaces *B* and *C* are pulled over the tube and allowed to stand for 5 minutes. The temperature gradient of *C* drops from 800° C in its center to 500° at the ends, measured with rapid flow of oxygen. Temperatures of *A* and *B* are 800°.

The sample is ignited with a Bunsen burner according to the technique of *Korshun*¹³. After ignition is completed, the hot furnace *A* is drawn forward over the capsule and the sweeping continued for 35 minutes. All furnaces are then removed and the combustion tube is allowed to cool for 10 minutes, whereupon the silver gauze is withdrawn and weighed. Its increase in weight (for samples containing no halogen) represents absorbed sulfate. It is not necessary to clean the silver gauze after each determination. As many as twenty determinations have been performed without cleaning the silver gauze.

Method for Decimilligram Samples.

Apparatus. The same apparatus is used in the analysis of decimilligram samples as that used in the milligram procedure except for the following

items. A scaled-down combustion tube (Fig. 1-B) is used instead of one of standard dimension. This is supported in the furnace by a length of standard heavy wall microcombustion tubing *I* which serves as an outer sheath. Quartz capsule *J*, boat *K*, platinum contacts *L* and *M*, and silver gauze *N* are appropriately scaled down to fit the combustion tube. Their form and dimensions are shown in Fig. 2. The small silver gauze roll is provided with a platinum wire handle for suspension from the quartz fiber balance, but it is withdrawn from the combustion tube by means of a platinum wire hook.

Procedure. The procedure for decimilligram samples is the same as for milligram samples except that the Garner balance is used for weighing instead of the microchemical balance. The silver gauze roll is cleaned after four or five analyses. Samples of National Bureau of Standards cystine of 1.0 mg, 0.5 mg, and 0.2 mg were taken in the analyses reported.

Milligram versus Decimilligram Equipment for Decimilligram Samples.

To determine the most suitable conditions for analyzing decimilligram samples a "balanced block" experiment was set up with two variables. These were: (1) size of sample and (2) type of equipment. There were two levels in sample size: 1-mg and 0.5-mg samples of cystine. Two types of combustion equipment (Fig. 1-A and 1-B) were used, each with its appropriate balance: a good microchemical balance or the Garner quartz fiber balance. The results of the "balanced block" experiment are given in Table IV.

From the table the results in blocks 1, 3, and 4 are seen to be acceptable in their accuracy, the mean of each series being within the 0.3% S limit. The mean of block 4, however, is the closest to theory, differing by only 0.09% S. On the other hand, the figures in block 2 and their mean are inaccurate by 2% S. This shows that the method fails for 0.5-mg samples when they are weighed on the microchemical balance and the analysis is carried out with apparatus of conventional size. Therefore for practical purposes block 2 can be dropped from consideration.

The fact that all of the values in block 2 are low is of interest, nevertheless. It may reflect some constant error, ordinarily insignificant in the milligram range but critical with decimilligram samples. The question arises whether the present precision would justify the procedure of block 2 if this hidden source of error could be located and corrected for. A statistical analysis of the data in the table discloses more than is apparent from a mere visual inspection. For instance, variance ratio tests of the variances (σ^2) of blocks 3 and 4 show that the two are not significantly different and that consequently they can be pooled for comparison with the variance of block 1. Pooling the variances of blocks 3 and 4 and calculating limits within which repeated analytical figures

may be expected to lie for 96% of the time shows that σ^2 can be as low as 0.026 or as high as 0.246. Therefore a σ^2 of 0.0500 and hence the σ for block 1, is not unduly high.

Table IV. Milligram vs. Decimilligram Equipment for Decimilligram Samples.

Natl. Bur. Standards cystine; Theory = 26.68% S.

	1-mg Sample		0.5-mg Sample	
	Sample mg	% S	Sample mg	% S
Microchemical Balance and Milligram Equipment	1.172	26.34	0.558	23.68
	0.946	26.70	0.485	24.84
	(1) 1.223	26.26	(2) 0.488	24.07
	1.023	26.52	0.542	24.93
	1.042	26.13	0.474	24.43
	Mean	26.39	Mean	24.39
	$\sigma = \pm 0.22$		$\sigma = \pm 0.53$	
	$\sigma^2 = 0.0500$		$\sigma^2 = 0.2755$	
Garner Balance and Decimilligram Equipment	1.0088	27.01	0.4806	26.75
	0.9998	26.80	0.4800	26.57
	(3) 0.9867	26.92	(4) 0.5139	26.40
	1.0019	27.08	0.4746	26.56
	1.0295	26.85	0.4798	26.67
	Mean	26.93	Mean	26.59
	$\sigma = \pm 0.11$		$\sigma = \pm 0.13$	
	$\sigma^2 = 0.0131$		$\sigma^2 = 0.0175$	

All determinations were performed in immediate succession, blocks 1, 2, 3 and 4 following in numerical order.

By a similar calculation the σ for block 2, however, is too high ($\sigma^2 = 0.2755$) and, according to statistical criteria, really different. This means that the results for 0.5-mg samples with the microchemical balance and milligram equipment are uniquely different and less precise.

Lower Limit of the Decimilligram Procedure.

With the use of the Garner balance and decimilligram equipment an attempt was next made to investigate the lower limit of the method. A series of 5 determinations was performed with 0.2-mg samples of cystine and the following figures were obtained: 26.26; 24.93; 28.72; 27.58; 21.03. $\sigma = \pm 1.42\%$ S. A 0.5-mg sample of cystine is equivalent to 0.1334 mg S; a 0.2-mg sample, to 0.05337 mg S. Since acceptable results can be obtained with 0.5-mg samples but not with 0.2-mg samples it appears that the method breaks down between 133 μ g and 53 μ g S.

Acknowledgement.

Acknowledgement is hereby made to *R. P. Chapman*, Director of the Analytical and Testing Division of the Stamford Research Laboratories, for permission to publish the work of this project and for valuable criticism; and to *A. F. Kirkpatrick* for designing the statistical experiment reported and for interpreting the data obtained.

Summary.

The rapid procedure for the determination of sulfur in milligram samples by the silver absorbent method in the absence of halogen or alkali metal is described. Accuracy and precision are demonstrated by 10 determinations each, on four test substances. The reliability of the silver absorption was confirmed by determinations of sulfur in 26 other substances, the sulfur contents of which had been checked by either the *Pregl* or the *Carius* method.

A successful decimilligram procedure by the silver absorbent method is also reported, and its lower limit has been tentatively established at between 133 μg and 53 μg S in decimilligram samples.

Results are given of a block experiment in which the effect of two variables, size of sample and type of equipment, was investigated. Statistical analysis of the data shows that the Garner quartz fiber balance when used with decimilligram apparatus is superior to a good micro-chemical balance with normal equipment in the range of 267 μg to 133 μg S.

Zusammenfassung.

Ein schnelles Milligrammverfahren zur Bestimmung des Schwefels bei Abwesenheit von Halogenen und Alkalimetallen durch Absorption an Silber wird eingehend beschrieben. Die Genauigkeit der Methode wird durch zehn Serienbestimmungen mit je vier Substanzen gezeigt. Die Verlässlichkeit des Schnellverfahrens wurde auch an weiteren 26 Substanzen erwiesen, in denen der Schwefel zur Kontrolle nach *Pregl* oder nach *Carius* bestimmt worden war.

Das Schnellverfahren wurde auch auf Zehntelmilligrammproben angewendet und die untere Grenze des Anwendungsgebietes wurde vorläufig zwischen 133 μg und 53 μg Schwefel gefunden.

In 20 Serienbestimmungen wurde der Einfluß von Probemenge und verwendeter Apparatur systematisch untersucht. Die statistische Analyse der Ergebnisse zeigte, daß die Verwendung der Garner-Waage und einer verkleinerten Verbrennungsapparatur bei Schwefelmengen von 133 bis 267 μg vorzuziehen ist.

Résumé.

On décrit un procédé rapide pour le dosage du soufre dans des prises d'essai de l'ordre du milligramme grâce à la méthode d'absorption par l'argent en l'absence d'halogènes et de métaux alcalins. La précision et l'exactitude sont mises en évidence par 10 dosages effectués chacun sur quatre substances témoins. La sûreté d'emploi de l'absorption par l'argent a été

confirmée par des dosages du soufre sur 26 autres substances dont la teneur en soufre avait été contrôlée soit par la méthode de *Pregl* soit par la méthode de *Carius*. On donne également une méthode satisfaisante avec l'argent absorbant sur des échantillons de $\frac{1}{10}$ mg et sa limite inférieure a été expérimentalement fixée entre 133 μ g et 53 μ g de soufre dans des échantillons du décimilligramme.

Les résultats sont donnés pour une expérience isolée dans laquelle on a examiné l'effet de deux variables: taille de l'échantillon et mode d'équipement. L'analyse statistique des résultats montre que la balance à quartz de Garner, quand elle est utilisée avec un dispositif au décimilligramme est supérieure à une bonne balance microchimique avec l'installation normale dans le domaine de 267 μ g à 133 μ g de soufre.

Literature.

- ¹ *M. Dennstedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1590 (1897).
- ² *W. Kirner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 363 (1935).
- ³ *E. W. D. Huffmann*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 53 (1940).
- ⁴ *R. Belcher* and *C. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.
- ⁵ *G. L. Stragand* and *H. W. Safford*, Analyt. Chemistry **21**, 625 (1949).
- ⁶ *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).
- ⁷ *M. Korshun* and *N. Sheveleva*, Zhurnal Analiticheskoi Khimii **7**, 104 (1952).
- ⁸ *M. Korshun*, Zhurnal Analiticheskoi Khimii **7**, 101 (1952).
- ⁹ *M. Korshun*, Vestnik Akad. Nauk. S. S. S. R. **111** (1949).
- ¹⁰ *J. Kuck*, *P. Altieri* and *A. Towne*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 254.
- ¹¹ *J. Kuck*, *P. L. Altieri* and *A. K. Towne*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 1.
- ¹² *Al Steyermark* and Coworkers, Analyt. Chemistry **21**, 1563 (1949).
- ¹³ *M. Korshun* and *N. Gel'man*, Novye Metody Elementarnogo Mikroanaliza (New Methods of Elementary Microanalysis), pp. 28, 42, 44, 45. State Scientific Publishers of Chemical Literature, Moscow-Leningrad. 1949. English Translation by *J. Kuck* and *P. Bolton*, New York: T. Crowell Co., 1954. In press.

Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Química y Farmacia.
Cátedra de Toxicología y Química Legal.

Estudios sobre ácidos hydroxámicos.

III. Microreconocimiento de hidroxilamina como formohidro-
xamato ferrico. Tecnicas a la gota y en microtubo.

Por

Omar A. Guagnini y Eugenio E. Vonesch.

(Recibido Agosto 24, 1953.)

El reconocimiento de hidroxilamina por transformación en ácido formohidroxámico y su consecutiva apreciación colorimétrica como quelato férrico, ya ha sido estudiada en un trabajo anterior⁴; en éste se le ha aplicado y perfeccionado como técnica a la gota y en microtubo.

Las reacciones descriptas para el micro-reconocimiento de hidroxilamina presentan algunas dificultades; así, la reacción con diacetilmono-oxina y sal de níquel resulta interferida por grandes cantidades de hidracina⁵; con salicilaldehida y sal de cobre exige agregar los reactivos sucesivamente y en cantidades definidas, además es interferida por la hidracina²; la descripta por *Feigl* y *Steinhauser*³ basada en sus propiedades reductoras es inespecífica. La apreciación por conversión en ácido nitroso es la más sensible, pero con la desventaja propia de los métodos por diazotación¹.

La transformación de la hidroxilamina en ácido formohidroxámico y el reconocimiento de éste con sal férrica⁴, posee ventajas sobre las técnicas antes citadas; es específica, no resulta interferida por la hidracina y su sensibilidad alcanza a 0,1 μ g de hidroxilamina base.

La técnica de la reacción ejecutada en microtubo, es simple; efectuada a la gota requiere el artificio de operar con piedra de toque calentada previamente, con lo que resulta factible manteniendo su sencillez. Ambas han sido aplicadas al reconocimiento de la hidroxilamina en presencia de substancias orgánicas y en reacciones analíticas funcionales.

Reactivos:

A) Solución de formaldehida al 20% conteniendo 0,5 g por mil de sal de Mohr (sulfato ferroso-amónico) y acidificada con 0,5 ml por mil de ácido sulfurico concentrado.

B) Persulfato de potasio, sólido de probado poder oxidante.

Técnica:

1. En Microtubo: A una gota de solución problema se agrega una a dos gotas de *A* y aproximadamente 10 mg de *B*. Se calienta en baño de maría a ebullición por 1 a 2 minutos y observa después de 5 minutos. Con $0,2\text{ }\mu\text{g}$ de hidroxilamina se obtiene una coloración debilmente rosada, que con cantidades mayores resulta rojo-violeta.

2. A la Gota en Piedra de Toque: Se calienta una piedra de toque en estufa a $50\text{--}60^\circ$ o mejor rapidamente con una lámpara de rayos infrarrojos. La solución problema y los reactivos se anaden con la misma técnica indicada anteriormente, siendo los resultados similares.

La hidracina no interfiere; en grandes cantidades (centigramos) produce coloración amarilla.

Conclusiones.

La reacción descripta resulta específica para la hidroxilamina, siendo su límite de identificación de $0,1\text{ }\mu\text{g}$ y la concentración límite 1:50000, para la hidroxilamina base.

Zusammenfassung.

Der in einer früheren Arbeit beschriebene Nachweis von Hydroxylamin als Eisen(III)hydroxamat kann auch als Tüpfelreaktion oder in einer Mikroeprouvette ausgeführt werden. Die Erfassungsgrenze beträgt $0,1\text{ }\mu\text{g}$ Hydroxylamin, die Grenzkonzentration 1:50000.

Summary.

The detection of hydroxylamin as ferric hydroxamate has been described in a preceding article. Its small-scale performance as spot test and in a small test tube is described. The limit of identification is $0,1\text{ }\mu\text{g}$ hydroxylamine and the limiting concentration is 1:50000.

Résumé.

La recherche de l'hydroxylamine en hydroxamate de fer-III décrite dans un travail antérieur peut être effectuée aussi sous forme d'analyse à la touche ou en micro-épreuve. La sensibilité absolue atteint $0,1\text{ }\mu\text{g}$ d'hydroxylamine et la limite de dilution 1:50000.

Bibliografía.

¹ J. Blom, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 121 (1926); comp. G. Endres, Ann. Chem. **518**, 109 (1935).

² F. Feigl y R. Schwarz, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 474 (1939); comp. F. Feigl, Spot Tests, Vol. I, 4th English ed., p. 223. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1954.

³ F. Feigl y M. Steinhäuser, Mikrochem. **35**, 553 (1950).

⁴ O. A. Guagnini y E. E. Vonesch, Anal. Asoc. Quím. Argentina **41** (1953) en prensa.

⁵ W. N. Hirschel y J. A. Verhoeff, Chem. Weekbl. **20**, 319 (1923).

Beacon Research Laboratories, The Texas Company, Beacon, N. Y., USA.

Ball and Socket Nitrometer with Integral Liquid-Leveling Device.

By

Ervin Stehr.

With 4 Figures.

(Received October 8, 1953.)

To obtain accurate results for nitrogen by the micro *Dumas* method, precise measurement of the gaseous nitrogen resulting from the combustion is essential. The conventional *Pregl* nitrometer¹, which is commonly used for this purpose, has been found unsatisfactory due to its tendency to become contaminated by grease from the upper stopcock and foreign material from the rubber tubing connecting it to the leveling bulb.

The difficulties arising from the stopcock type closure have been eliminated by using a ball and socket valve² to replace the upper stopcock of the *Pregl* instrument. The ball and socket valve requires no lubricant other than the potassium hydroxide used in the nitrometer, thus precluding contamination of the apparatus by stopcock grease. The surfaces of contact of the valve are wetted evenly with the alkali solution, and this gives uniform erosion which prevents channeling and minimizes leakage. Furthermore, the surfaces of contact of the ball and socket valve separate readily, and sticking due to the alkali does not take place.

*C. Weygand*³ proposed a simple device which could be attached to the *Pregl* nitrometer to eliminate the long rubber tubing connecting the nitrometer and leveling bulb, thus preventing contamination from that source. Later, *A. Müller*⁴ described a *Pregl* type nitrometer, without a leveling bulb, which operated on the same principle as *Weygand*'s apparatus but was built as a single unit of more elaborate design.

A nitrometer which effectively eliminates contamination from both of the sources mentioned above is described in this publication. The instrument has incorporated in its design the ball and socket valve and an integral liquid-leveling system. It is readily fabricated by the usual glass blowing techniques.

Description of Apparatus.

The assembled apparatus is shown in Fig. 1. It consists of the nitrometer proper, a liquid control unit for adjusting the level of the potassium

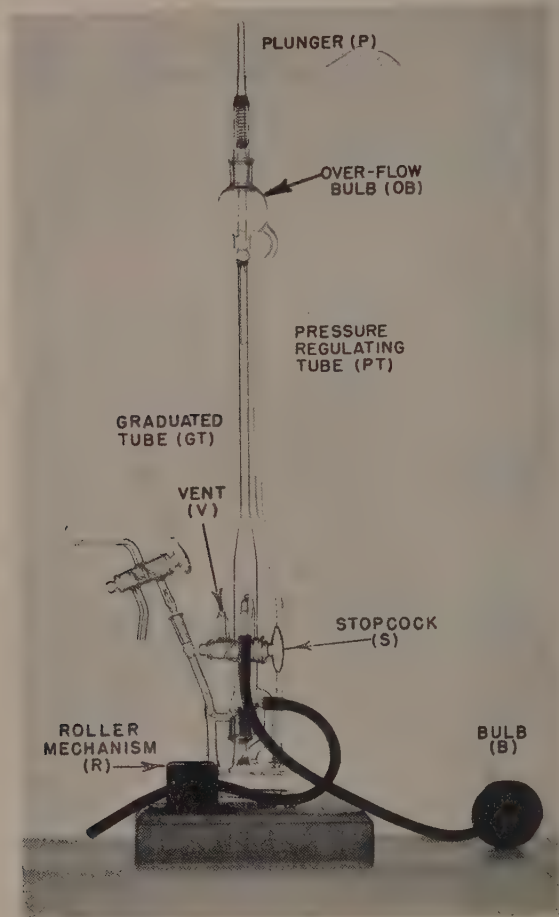


Fig. 1.

hydroxide solution, and a base for holding the nitrometer and roller mechanism of the control unit.

Details of construction of the nitrometer proper are given in Fig. 2. With the exception of the spring and stainless steel bushings used to

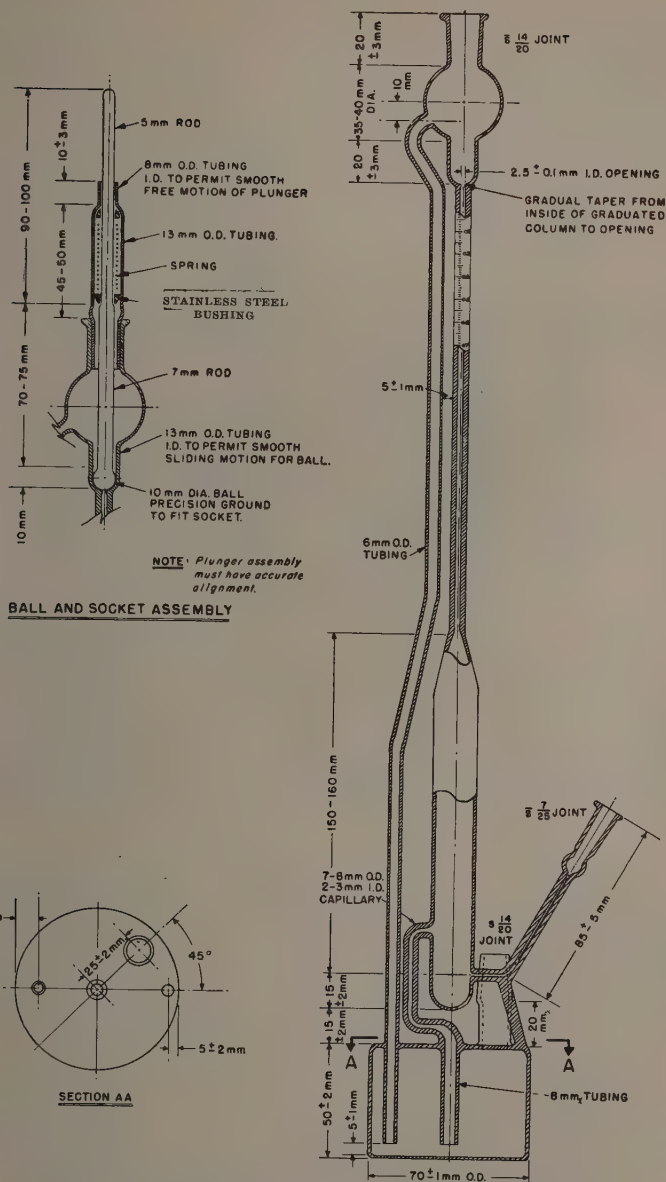


Fig. 2. Details of Construction of Nitrometer.

actuate the ball and socket valve, the nitrometer is made entirely of Pyrex glass No. 774 (Corning Glass Works, Corning, New York, U. S. A.). All measurements which are not shown in the drawing are in accordance with specifications recommended by the Committee for Standardization of Microchemical Apparatus, American Chemical Society⁵.

The control unit consists of a stopcock, bulb, and roller mechanism for raising and lowering the level of the potassium hydroxide in the nitrometer. The glass part is made from a three-way stopcock, a standard taper 14/20 female joint, $\frac{1}{2}$ mm capillary tubing and 7 mm glass tubing, as shown in Fig. 3. A rubber bulb, provided with a check valve and 30-cm length of rubber tubing, is attached to the capillary as shown and serves as the coarse adjustment. The leg between the stopcock and standard taper 14/20 joint is connected to a piece of rubber tubing 30 cm long, having an inside diameter of 4.8 mm ($\frac{3}{16}$ inch) and a wall thickness of 1.6 mm ($\frac{1}{16}$ inch). The free end of the rubber tubing is inserted between the rollers of the roller mechanism as shown in Fig. 1 and 3. Manipulation of the roller mechanism serves as the fine adjustment.

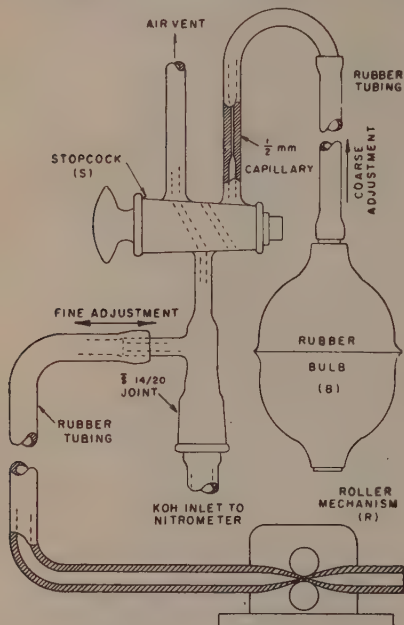


Fig. 3. Control Unit.

The base, which is made of „Transite“ (asbestos-cement board) or any other suitable material, consists of a block 175 · 175 · 40 mm with a circular depression in its center, 25 mm deep, to support the nitrometer. The roller mechanism, details of which are shown in Fig. 4, is fastened to the right rear corner of the block as shown in Fig. 1.

Assembling and Filling the Nitrometer.

The nitrometer is assembled and filled as follows. Mercury is added to the nitrometer through the standard taper 14/20 joint at the top of the graduated column. The spring, which consists of a coil of No. 13 (0.79 mm diameter) music steel wire, 15 turns in length, is next placed over the plunger between the two stainless steel bushings, as shown in

Fig. 2, and the assembly placed in the glass housing. The joint of the housing is then sealed in the top of the nitrometer with *Krönig's* cement.

Approximately 125 milliliters of potassium hydroxide solution is added to the reservoir of the nitrometer, after which the control unit is attached to the nitrometer by sealing its standard taper 14/20 joint to the potassium hydroxide inlet tube with *Krönig's* cement.

A precision type stopcock, provided with a standard taper 7/25 male joint, is sealed in a similar manner to the gas inlet tube of the nitrometer.

Operating the Nitrometer.

To fill the nitrometer with potassium hydroxide open stopcock *S* to the coarse adjustment, raise plunger *P* and apply pressure to bulb *B*.

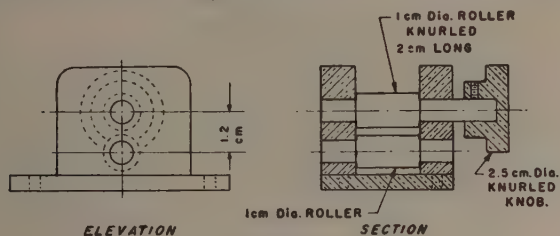


Fig. 4. Roller Mechanism.

When the potassium hydroxide solution has risen in bulb *OB* to a point above the inlet from *PT*, lower plunger *P* and release pressure on bulb *B*. Open stopcock *S* to vent *V*. Liquid will remain in tube *GT* but drain from pressure regulating tube *PT*. The nitrometer is used in this condition for collecting the gas.

To drain nitrometer simply raise plunger *P* while stopcock *S* is open to vent *V*.

To adjust volume of nitrogen to atmospheric pressure, turn *S* to coarse adjustment, apply pressure on *B* until liquid level in *PT* is approximately level with that in *GT*, then close stopcock *S*. Make final fine adjustment of the liquid level in tube *PT* by turning the knob on the roller mechanism *R* until the heights of the liquids in *GT* and *PT* coincide.

Bubbles of gas stuck on the surface of the mercury or in the graduated column and liquid held at the top of the graduated column by surface tension can be effectively eliminated by use of a small wire placed within the nitrometer and actuated by a magnet outside, as has been suggested by *R. Pomatti*⁶.

The piece of iron wire, approximately one millimeter in diameter and one centimeter long, is introduced into the nitrometer through the top opening before the plunger housing is attached. The wire, which floats on the mercury,

is moved back and forth over the surface to remove bubbles attached thereon. To dislodge bubbles stuck in the graduated column, the wire is passed up and down through the bubbles and adjacent liquid. Drainage of small amounts of potassium hydroxide held in the top portion of the graduated column is effected by bringing the end of the wire in contact with the entrapped liquid.

Summary.

An improved micronitrometer for the micro *Dumas* method is described. The nitrometer has a ball and socket valve replacing the conventional stopcock at the top of the graduated column and an integral liquid-leveling device which eliminates the leveling bulb and rubber tubing connecting the same to the nitrometer. Thus contamination from stopcock grease and materials originating from the rubber tubing is precluded.

Zusammenfassung.

Ein verbessertes Mikroazotometer für die Mikro-*Dumas*-Methode wird beschrieben. Es ist mit einem Kugelventil an Stelle des üblichen Hahnes am oberen Ende des Meßrohres und einer selbsttätigen Niveaueinstellungs- vorrichtung, die Niveaubirne und Schlauchverbindungen unnötig macht, versehen. Verunreinigungen durch Hahnfett oder Schlauchmaterial werden hierdurch ausgeschlossen.

Résumé.

On décrit un micronitromètre perfectionné pour le micro-*Dumas*. Cet appareil possède un rodage sphérique remplaçant le robinet habituel au sommet de la colonne graduée et un dispositif d'égalisation des niveaux qui élimine le réservoir de niveau et le joint de caoutchouc qui le relie au nitromètre. Ainsi est évitée la contamination par la graisse de robinet et par les matières étrangères venues du caoutchouc.

Literature.

- ¹ *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von *H. Roth*, 6. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1949.
- ² *E. Stehr*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 513 (1946).
- ³ *C. Weygand*, Chem. Techn. **16**, 15 (1943).
- ⁴ *A. Müller*, Mikrochem. **33**, 192 (1947).
- ⁵ *Al Steyermark, H. K. Alber, V. A. Alwise, E. W. D. Huffman, J. A. Kuck, J. J. Moran and C. O. Willits*, Analyt. Chemistry **21**, 1555 (1949).
- ⁶ *R. Pomatti*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 63 (1946).

Aus der II. Medizinischen Universitätsklinik Wien.

Papierchromatographische Trennung von Thiouracilderivaten.

Von

F. Reinhardt.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Oktober 1953.)

Im Verlaufe von klinischen Arbeiten mit antithyreoidalen Substanzen war es wünschenswert, 6-Methyl-, 6-Propyl- und 6-Aminothiouracil von Thioharnstoff und Mercaptobenzimidazol zu trennen und in kleinen Mengen nachzuweisen. Bei der Durchsicht der uns zugänglichen einschlägigen Literatur konnten wir keine geeigneten Angaben finden, die sich auf dieses Thema bezogen. Es lag jedoch nahe, die Papierchromatographie für unsere Zwecke zu verwenden, zumal in letzter Zeit eine spezifische Nachweisreaktion für diese Stoffklasse mitgeteilt wurde, die auch am Filterpapier gelingt¹. Im folgenden berichten wir über eine Trennungsmethode der genannten Stoffe*, die als Gemisch in alkoholischer Lösung vorlagen.

Lösungsmittelgemische.

Bei der Prüfung der in Frage kommenden Lösungsmittelgemische erwiesen sich Phenol-Wasser, Collidin-Lutidin sowie Butanol-Eisessig-Wasser und Propylalkohol-Wassermischungen als ungeeignet. Man erzielt damit nur eine sehr unvollkommene Trennung mit zu hohen R_f -Werten bzw. die zu trennenden Stoffe wandern mit der Lösungsmittelfront mit. Auch die „reversed Paperchromatography“ mit vorbehandelten Filterpapierstreifen zeigte keine befriedigenden Ergebnisse.

Am besten bewährte sich eine Mischung von Benzol-Äthanol (96%) im Verhältnis 16:6, womit, vor allem beim Arbeiten in Ammoniakatmosphäre, einwandfreie Trennungen durchgeführt werden konnten. Es zeigt sich jedoch, daß die R_f -Werte geringen Schwankungen unterworfen sind, wenn man die Chromatographierkammer — wie bei der aufsteigenden Arbeitsweise üblich — zum Einhängen der Streifen für längere Zeit öffnet. Offensichtlich hat das neuerliche Ausbilden eines Verdampfungs-

* Wir sind Herrn Dr. *Hugo Zellner* (Donaupharmazie GmbH., Linz) für die Überlassung von Thiouracilderivaten zu besonderem Dank verpflichtet.

liegen kommen. Sodann wird die Kammer mittels einer runden Glasplatte, die eine Bohrung mit Gummistopfen trägt, unter Verwendung von Vaseline dicht abgeschlossen (Abb. 2). Bei $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ist die Sättigung der Kammer mit Lösungsmitteldampf nach einigen Stunden erreicht. Dann erst wird durch die Bohrung nach Entfernung des Stopfens ein Glasstab mit Gummidichtung eingeführt, die hängenden Papierstreifen über den Rand der Petrischale geschoben und in das Lösungsmittelgemisch getaucht. Nach etwa 4 bis 6 Stunden hat die Lösungsmittelfront eine Höhe von 25 bis 30 cm erreicht. Nach dem Herausnehmen der Streifen kann die Kammer mehrmals in derselben Weise beschickt werden, ohne daß eine Erneuerung des Lösungsmittels notwendig wäre.

Nachweis der Verbindung am Papier.

Wir verwendeten hierzu die Thiocarbamidreaktion, die auf der Umsetzung von Rutheniumtrichlorid mit Substanzen, die die Thioharnstoffgruppe, $= \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} =$, tragen, beruht. Da die Umsetzung im saueren Milieu stattfinden muß, die im Reagensglasversuch verwendete Salzsäure aber das Papier zu sehr angreift, verwendeten wir Trichloressigsäure, wodurch die Reaktion zwar etwas unempfindlicher wird, aber ebenfalls in typischer Weise gelingt. Folgendes Sprühreagens erwies sich als geeignet:

25 g Trichloressigsäure (p. a.) werden rasch eingewogen und im Meßkolben mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt. 40 mg Rutheniumtrichlorid trihydrat p. a. werden nach Trocknung im Exsikkator möglichst schnell eingewogen, in einen trockenen 100-ml-Erlenmeyerkolben übergeführt und in 1 ml Wasser gelöst. Nach vollständiger Lösung wird die Trichloressigsäure zugegeben und gut gemischt. Das Reagens muß vor der Verwendung 24 Stunden im Dunkeln aufbewahrt werden, nimmt dann einen rötlichbraunen Farbton an und ist etwa 3 bis 4 Wochen haltbar.

Zur Entwicklung werden die getrockneten Papierstreifen mit dem Reagens besprüht und sofort in eine feuchte Kammer von 80°C gebracht. Diese improvisierten wir durch ein hohes 1000-ml-Becherglas ohne Ausguß, das am Boden eine mit Wasser befeuchtete Zellstofflage enthält und in dem man einen Glasstab mit zwei Korkkeilen befestigt, über den die noch feuchten Filterpapiere locker gehängt werden. Man verschließt

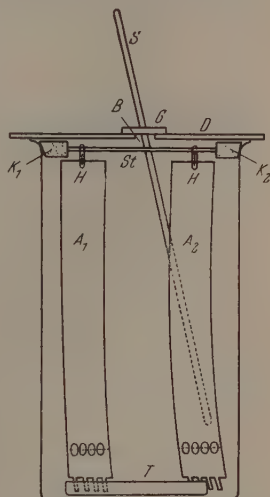


Abb. 2. Schema der Chromatographierkammer.

A_1 in den Lösungsmitteltrog (T) eintauchender Papierstreifen. A_2 noch außerhalb des Lösungsmitteltroges befindlicher Papierstreifen. H Haken, auf Glasstab St verschieblich. K_1 und K_2 Korkkeile zur Befestigung des Glasstabes. D Glasdeckel mit Bohrung B . S Glasstab mit Gummidichtung G .

dann das Becherglas mit einem gut passenden Uhrglas und erwärmt. Nach 5 bis 10 Minuten erscheinen auf rötlichbraunem Grund blaßgrüne bis blaue Flecke unterschiedlicher Farbnuance.

Ergebnisse.

Die Tabelle 1 zeigt die R_f -Werte von 6-Amino-, 6-Methyl-, 6-Propyl-2-Thiouracil, Thioharnstoff und Mercaptobenzimidazol-dimethylol (Thyreocordon) bei Verwendung von Whatmanpapier Nr. 1. Sie stellen die Mittelwerte aus sechs Bestimmungen dar, wobei die Schwankungsbreite 0,03 nie überschritt.

Tabelle 1.

Substanz	R_f -Wert	Farbe
6-Amino-2-Thiouracil	0,079	blaugrün
6-Methyl-2-Thiouracil	0,221	blaugrün
Thioharnstoff	0,386	blau
6-Propyl-2-Thiouracil	0,750	grünblau
Mercaptobenzimidazoldimethylol	0,95	braungrün

In ähnlicher Weise kann eine Reihe von Mercaptoimidazol- und Mercaptobenzimidazolderivaten getrennt werden, wobei Lösungsmittelgemische mit größerem Benzolgehalt zweckmäßig sind. Die Entwicklung kann in analoger Weise mit dem Rutheniumreagens erfolgen.

Zusammenfassung.

Es wird die papierchromatographische Trennung von Thiouracilderivaten beschrieben. Als Lösungsmittel wurde ein Benzol-Äthanolgemisch 16:6 verwendet. Eine Arbeitsweise wird angegeben, die der Flüchtigkeit dieses Lösungsmittels Rechnung trägt. Zur Entwicklung des Chromatogramms wird die Thiocarbamidreaktion mit Rutheniumchlorid verwendet.

Summary.

The paper chromatographic separation of thiouracil derivatives is described. A 16:6 mixture of benzene and ethanol is employed as solvent and a procedure is given that takes into account the volatility of this solvent. The thiocarbamide reaction with ruthenium chloride is used to develop the chromatogram.

Résumé.

On décrit la séparation chromatographique sur papier des dérivés du thio-uracile. Comme dissolvant, on utilise un mélange 16:6 benzène-éthanol suivant un mode opératoire donné qui tient compte de la volatilité de ce dissolvant. Pour le développement du chromatogramme, on utilise la réaction de la thio-urée avec le chlorure de ruthénium.

Literatur.

¹ F. Reinhardt, Z. physiol. Chem. **293**, 268 (1953).

² G. N. Kowkabany und H. G. Cassidy, Analyt. Chemistry **24**, 643 (1952).

Contribution from the Analytical Laboratories, Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Manchester.

Determination of Nitrogen in Organic Compounds.

A Simple Electrolytic Generator for Oxygen and a Convenient Form of Flowmeter.

By

F. R. Cropper, R. H. Reed and R. Rothwell.

With 2 Figures.

(Received October 22, 1953.)

The recent paper by *Ingram*¹ describes rather complicated apparatus for generating oxygen and for measuring flow rates in the determination of nitrogen by the micro-*Dumas* method modified so that combustion takes place in a stream of carbon dioxide and oxygen in known proportions; in the last 12 months we have used apparatus which is much simpler.

The use of oxygen in the *Dumas* method was first advocated by *Unterzaucher*², who liberated oxygen by catalytic reduction of hydrogen peroxide; this procedure is, as shown by *Ingram*¹, difficult to control. *Alford*³ used oxygen prepared from potassium permanganate, while *Swift* and *Morton*⁴ used medicinal oxygen from a cylinder; in both these methods, the flow of carbon dioxide had to be interrupted while a known volume of oxygen was added from a gas pipette.

The generation of oxygen in small amounts at a known rate is most conveniently carried out electrolytically; the difficulty which arises in this particular case is that the cathode compartment has to be designed so that hydrogen can be released to the atmosphere (led to waste or utilised elsewhere) and the anode compartment has to contend with several different pressures of carbon dioxide, depending on the rate of sweeping carbon dioxide through the combustion tube. *Ingram*¹ has only partly overcome the difficulty by having adjustable valves, and has made his unit rather complicated by the wish to use the hydrogen for reduction of copper oxide. We consider it best to keep the generator as simple as possible, to release the hydrogen into the atmosphere and to set up a separate unit for reduction of copper oxide.

The electrolytic cell (Fig. 1) has two electrodes, made from platinum wire, S. W. G. 28, which are immersed in M/1 sulphuric acid to a depth of about 2 cm. A variable resistance, switch, ammeter and 6 volt battery (or 6 volt D. C. supply) are connected in series with the electrolytic cell, so that the electrode in the centre pillar is negative; the resi-

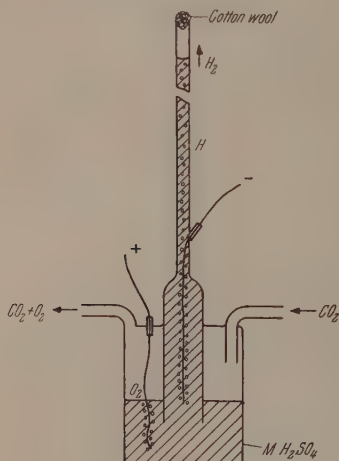


Fig. 1. Electrolytic Cell.

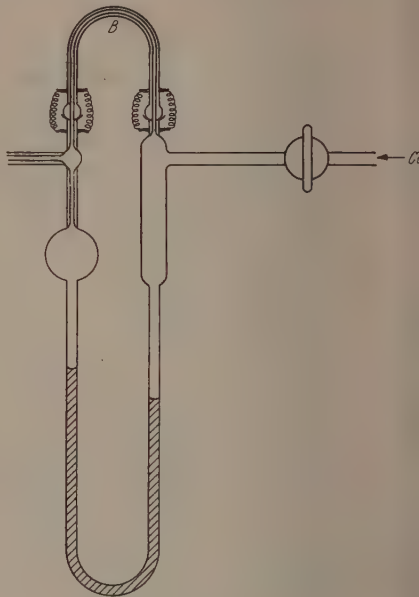


Fig. 2. Flowmeter.

stance is adjusted so that 0.2 amp. is shown on the ammeter. This corresponds to 0.7 ml oxygen per minute. The cell has a cathode chamber which carries a narrow extension tube *H* to serve as an exit for waste hydrogen gas and as a means of providing a pressure head; when the pressure is increased in the cell, electrolyte is driven up *H* until the required pressure balance is reached. Tube *H* is made narrow so that relatively little electrolyte is needed to give the required pressure head, and thus only small changes occur in the electrolyte level at the anode. The generation of oxygen is started and stopped merely by switching the current on or off; as the carbon dioxide sweeps through this cell, it carries forward the oxygen as it is generated. Traces of hydrogen which may pass (e. g. *via* solution in the electrolyte) will be oxidised to water in the combustion tube, and will not appear as "inert gas" in the azotometer.

A flowmeter has been inserted between the "Drikold" carbon dioxide generator and the oxygen generator so that controlled rates of carbon dioxide can be used without having to rely on the judgement of the

operator to assess speeds according to bubble rates in the azotometer. The "constriction" in this flowmeter (Fig. 2) consists of a suitable capillary bend *B* which is connected to the body of the flowmeter by two ball and socket joints; a stock of capillary bends of different internal diameters and of different lengths is kept, so that the range of a flowmeter can readily be altered as required. The main portion of each flowmeter is mounted on a small board which can be clipped to a retort stand. These flowmeters are used in a variety of methods, including the *Dumas* N and C and H micro combustion trains. When first set up, they are filled with the appropriate quantity of indicating fluid (e. g. Silicone DC 200 suitably coloured), and are purged of air by allowing a rapid flow of the appropriate carrier gas to pass through them (so that the indicating fluid is blown up into the bulb). The flowmeter and oxygen generator are connected to each other and to other parts of the apparatus by means of ball and socket joints.

Summary.

A simplified method is described for the electrolytic generation of oxygen for use in the micro-*Dumas* determination of nitrogen. A flowmeter with an adjustable range is also described.

Zusammenfassung.

Eine vereinfachte Anordnung zur elektrolytischen Sauerstoffentwicklung für die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen nach dem Mikro-*Dumas*-Verfahren in einer Kohlendioxyd-Sauerstoff-Atmosphäre wird angegeben. Außerdem wird ein justierbarer Strömungsmesser beschrieben.

Résumé.

On décrit une méthode simplifiée pour la production électrolytique de l'oxygène utilisé dans le microdosage de l'azote suivant *Dumas*. On décrit aussi un fluxmètre à échelle réglable.

References.

- ¹ *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] 1953, 131.
- ² *J. Unterzaucher*, Mikrochem. 36/37, 706 (1951).
- ³ *W. C. Alford*, Analyt. Chemistry 24, 881 (1952).
- ⁴ *H. Swift* and *E. S. Morton*, Analyst 77, 392 (1952).

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur Wien.

Inverse Retention.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung papierchromatographisch getrennter organischer Säuren.

Von

E. R. Reichl und J. E. Löffler.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Dezember 1953.)

Die quantitative Bestimmung papierchromatographisch getrennter organischer Säuren begegnet im allgemeinen beträchtlichen Schwierigkeiten. *Farbreaktionen* von genügender Empfindlichkeit, die eine kolorimetrische Auswertung zulassen, sind, von wenigen speziellen Fällen abgesehen, nicht bekannt. Die *Planimetrierung* der Fleckengröße gibt wohl bei reinen Lösungen organischer Säuren befriedigende Werte; rohe oder nur teilweise vorgereinigte Extrakte von biologischem Material geben aber häufig unscharf begrenzte Flecke, wodurch eine saubere Auswertung sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

Die von *Th. Wieland* und Mitarbeitern¹⁻⁴ entwickelte *Retentionsanalyse* wurde mit Erfolg auch schon zur Bestimmung organischer Säuren in Pflanzenextrakten herangezogen⁵. Die Methode ist bisher auf Aminosäuren und Oxycarbonsäuren beschränkt geblieben. Sie läßt noch Bestimmungen von 50 bis 100 μg (zirka 0,1%ige Lösungen) der einzelnen Säuren mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ zu⁴, wenn man die zu untersuchende Lösung nicht punktförmig, sondern streifenförmig auf das Filterpapier aufbringt; allerdings muß dann zur Auswertung eine Ordinaten-Transformation durchgeführt werden, da keine lineare Beziehung zwischen Fleckengröße (Retentionslücke) und Säuremenge besteht.

Eine lineare Abhängigkeit muß sich dagegen ergeben, wenn man nicht die Reagenslösung in die auf dem Papier fixierten Säurestreifen, sondern umgekehrt die Säuren in das auf dem Papier fixierte Reagens einwandern läßt. Die nach dieser Überlegung entwickelte „*inverse Retentionsanalyse*“ läßt sich prinzipiell auf alle jene Verbindungen

anwenden, die 1. in einem bestimmten Lösungsmittel einen hohen R_f -Wert haben und 2. in schnell verlaufender Reaktion ein Derivat bilden können, das in dem betreffenden Lösungsmittel auf dem Papier nicht wandert.

Bei der hier beschriebenen Anwendung auf die quantitative Bestimmung einiger papierchromatographisch getrennter organischer Säuren wird die geringe Löslichkeit ihrer Bleisalze in wäbrigem Aceton, in dem die Säuren selbst mit hohem R_f -Wert wandern, ausgenützt.

Reagenzien.

Als „Fällungsreagens“ dient eine wäßrige Lösung von basischem Bleiacetat. Man erhält sie, indem man eine gesättigte Lösung dieses Salzes, wie sie zur Fällung organischer Säuren aus Pflanzenextrakten Verwendung findet, mit Wasser im Verhältnis 1:200 verdünnt.

Entwickelt wird mit einem Aceton-Wasser-Gemisch, dessen Zusammensetzung je nach Art der zu bestimmenden Säure etwas variiert werden muß. Das Aceton wird vor dem Gebrauch mit Lauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und destilliert.

Die gewöhnlich zur Papierchromatographie herangezogenen Filterpapiersorten (Whatman Nr. 1, Schleicher und Schüll 2043 b) sind für die Retentionsanalyse nicht rein genug; sie wurden daher vor Gebrauch mit 10%iger Essigsäure gewaschen und getrocknet.

Ausführung der Bestimmung.

Die zu untersuchende Lösung wird mit einer Mikropipette streifenförmig auf das Papier aufgetragen, und zwar so, daß der Streifen von der Papiermitte bis zirka 4 cm vor den Papierrand reicht (s. Abb. 1). Dann wird in der üblichen Weise mit einem *sauren* Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist zu beachten, daß durch das Vorwaschen des Papiers die R_f -Werte der Säuren beträchtlich erhöht werden; man wird daher, um diese Erhöhung zu kompensieren, den Anteil der organischen Komponente im Lösungsmittel ebenfalls erhöhen müssen.

So haben wir früher⁶ für ungewaschenes Papier ein Gemisch von Essigester:Eisessig:Wasser im Verhältnis 3:1:1 als optimal angegeben. Auf vorgewaschenem Papier dagegen ist ein Gemisch vom Verhältnis 70:15:15, dem tropfenweise Eisessig bis zur klaren, einphasigen Lösung zugesetzt wurde, am besten geeignet. Die R_f -Werte der meisten Säuren liegen dann um etwa 0,04 bis 0,06 niedriger als seinerzeit⁶ angegeben.

Nach dem Trocknen wird das Papier um 90° gedreht, zirka 1 bis 1,5 cm über der Mitte gefaltet und an der Faltstelle 1 bis 2 mm tief in geschmolzenes Diphenyl getaucht. Sobald das Diphenyl erstarrt ist, taucht man

die obere (also die von Säuren freie) Hälfte des Papiers bis zum Diphenylstreifen in die frisch bereitete Bleiacetatlösung, trocknet zwischen mehreren Lagen Filterpapier ab und erhitzt im Trockenschrank auf 110° bis zum Verschwinden des Diphenylgeruchs.

Das vollkommen trockene und diphenylfreie Papier wird nun zu einem Zylinder gerollt, in eine Schale mit dem Aceton-Wasser-Gemisch gestellt und für luftdichten Abschluß gesorgt. Nach zirka 2 Stunden, wenn das Gemisch den oberen Papierrand erreicht hat, wird der Bogen herausgenommen und getrocknet. Es empfiehlt sich, den getrockneten Bogen noch ein zweites Mal in dieselbe Lösung einzustellen, um die Säuren vollständig aufsteigen zu lassen.

Auf dem fertigen Retentiogramm werden die Säureflecke mit Silbernitrat-Phenol sichtbar gemacht.

Über die optimale Zusammensetzung des Lösungsmittels für die Retention von Aconit-, Äpfel-, Citronen- und Gallussäure, über den Konzentrationsbereich, in dem eine genaue Bestimmung möglich ist, sowie über die dabei erreichbare Genauigkeit gibt Tabelle 1 Auskunft.

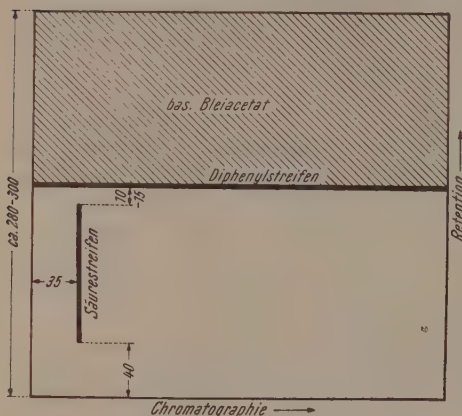


Abb. 1. Anlage eines inversen Retentiogramms.

Tabelle 1.

Säure	Dichte des Aceton-Wasser-Gemisches	Konzentration der Säure	Säuremenge in μg	Mittl. Fehler der Einzelbestimmung in %
Aconitsäure ...	0,853—0,857	0,06—0,30%	25—160	$\pm$ 12,0
Äpfelsäure ...	0,827—0,857	0,03—0,30%	10—150	$\pm$ 6,5
Citronensäure .	0,843—0,857	0,03—0,30%	15—150	$\pm$ 7,0
Gallussäure ...	0,827—0,832	0,03—0,30%	15—150	$\pm$ 8,0

Wie ersichtlich, können Aconit-, Äpfel- und Citronensäure gleichzeitig in einer Bestimmung mit demselben Lösungsmittel retentiometriert werden. Die Retentionsflecken der beiden letztgenannten Säuren überschneiden sich etwas, doch ist der rein weiße Citronensäurefleck gegenüber dem mehr grauen der Äpfelsäure stets scharf abzugrenzen. Sollen Lösungen mit einem höheren Säuregehalt als 0,3% analysiert werden, so kann

man mit einer entsprechend konzentrierteren Bleiacetatlösung arbeiten oder man trägt die Säurelösungen nicht als Streifen, sondern punktförmig auf.

Auswertung.

Die weißen Retentionsflecke werden ausgeschnitten, getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation des Fleckengewichts mit einem individuellen Umrechnungsfaktor

$$F = \frac{\text{Säuremenge in } \mu\text{Mol}}{\text{Fleckengewicht in mg}},$$

der durch inverse Retentionsanalyse von Säurelösungen bekannter Konzentration ermittelt wird, erhält man direkt die Säuremenge in μMol . Der Zahlenwert dieser Konstanten ist für alle bisher untersuchten Säuren ungefähr derselbe, und zwar entspricht im Durchschnitt ein Fleckengewicht von 100 mg einer Säuremenge von etwa 0,47 μMol .

Bei der Berechnung des mittleren Fehlers (s. Tabelle 1) wurden alle durchgeführten Bestimmungen berücksichtigt. Es handelte sich durchwegs um Analysen von Lösungen, die mehrere Säuren nebeneinander, mehrfach auch Zusätze von Fremdstoffen (Aminosäuren, Zucker) enthielten; die Fehlergrenzen dürften also ungefähr jenen entsprechen, die in der Praxis bei der Analyse tierischer oder pflanzlicher Extrakte zu erwarten sind.

Zur Kontrolle wurde ein alkoholischer Extrakt von Weizenkörnern analysiert. Die gemahlene Körner wurden mit 70%igem Äthanol extrahiert, der Extrakt — der neben den Säuren noch Kohlehydrate, Aminosäuren, Proteine und anorganische Kationen enthielt — im Vakuum eingengt und direkt der inversen Retentionsanalyse unterworfen. Die fünf durchgeführten Parallelbestimmungen des Gehaltes an Äpfelsäure sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die mittlere Schwankung der Einzelbestimmung betrug hier 6,2%, entsprach also tatsächlich jener der Testanalysen.

Tabelle 2.

μl Extrakt	Gewicht des Retentionsflecks mg	Entspricht μg Äpfelsäure	Entspricht einer Konzentration im Extrakt von
49,5	87,4	54,7	0,110%
47,0	72,7	45,5	0,097%
96,0	178,0	116,5	0,116%
42,0	77,6	48,5	0,116%
50,5	87,1	54,5	0,108%

Aminosäuren können, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, die Bestimmung jener Säuren, mit denen sie im Chromatogramm gemein-

sam wandern, stören. Sie haben aber in dem von uns verwendeten Essigester-Gemisch so niedrige R_f -Werte, daß höchstens eine Kollision der Citronensäure mit den aromatischen Aminosäuren in Frage kommt. Bei einigen der bisher durchgeführten Citronensäurebestimmungen in Pflanzenextrakten trat eine solche Störung tatsächlich auf.

Abschließend möchten wir auch an dieser Stelle dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Brunner, für das Interesse und die vielfache Unterstützung danken, die er unseren Arbeiten stets angedeihen ließ.

Zusammenfassung.

Es wird eine als „inverse Retention“ bezeichnete Methode angegeben, mit der organische Säuren, deren Bleisalze in einem Aceton-Wasser-Gemisch unlöslich sind, noch in Lösungen, die zirka 0,03% der einzelnen Säuren enthalten, in Mengen von 10 bis 150 μg quantitativ bestimmt werden können. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung liegt — bei Testbestimmungen an Säuregemischen wie auch bei der Analyse von rohen Pflanzenextrakten — je nach Art der Säure zwischen 6 und 12%.

Summary.

A method, designated as "inverse retention" is described. With it one may determine quantitatively organic acids, whose lead salts are insoluble in a water-acetone mixture, in amounts of 10 to 150 μg , even though the solutions contain as little as 0.03% of the individual acids. Depending on the nature of the acids, the mean error lies between 6 and 12% in test determinations on acid mixtures and also in the analysis of crude plant extracts.

Résumé.

On décrit une méthode désignée comme «rétention inverse», avec les acides organiques dont les sels de plomb sont insolubles dans un mélange eau-acétone et qui peut être utilisée pour doser quantitativement sur des quantités de 10 à 150 μg les solutions qui contiennent encore environ 0,03% d'acides individuels. L'erreur moyenne d'un dosage isolé se tient suivant la nature de l'acide entre 6 et 12%, en opérant soit sur des mélanges d'acides témoins, soit sur des extraits de plantes bruts.

Literatur.

- ¹ Th. Wieland und E. Fischer, Naturwiss. **35**, 29 (1948).
- ² Th. Wieland, Angew. Chem. **60**, 313 (1948).
- ³ Th. Wieland und L. Wirth, Angew. Chem. **63**, 171 (1951).
- ⁴ Th. Wieland und U. Feld, Angew. Chem. **63**, 258 (1951).
- ⁵ R. Kuhn, G. Pfeleiderer und W. Schulz, Ann. Chem. **578**, 159 (1952).
- ⁶ J. E. Löffler und E. R. Reichl, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 79.

Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Service d'isotopes, 1, rue Pierre Curie.

Détermination du deutérium dans les composés organiques.

Par

M^{me} M. Corval et R. Viallard.

(Avec la collaboration technique de Madame C. Piolet*.)

Avec 2 figures.

(Reçu le 17 décembre 1953.)

La méthode générale de détermination du deutérium dans les combinaisons organiques repose sur l'analyse isotopique de l'eau formée au cours de leur combustion en présence d'air ou d'oxygène. La richesse isotopique de l'échantillon analysé se déduit directement de la teneur en oxyde de deutérium de l'eau de combustion.

Keston, *Rittenberg* et *Schoenheimer* ont appliqué cette technique dès 1937; ils déduisent la richesse des eaux en composé lourd d'une mesure d'indice de réfraction, ou d'une mesure de densité effectuée selon la méthode des gouttes¹.

Disposant d'une méthode densimétrique d'analyse des eaux lourdes plus précise que celle utilisée par ces auteurs, nous avons été conduits à développer une technique mieux adaptée à nos conditions de travail. La méthode du flotteur², que nous avons utilisée, est applicable en effet à des échantillons d'eau de l'ordre de 5 à 10 ml, et permet l'analyse isotopique, après dilution préalable, de l'eau de combustion obtenue à partir de prises d'essai qui peuvent être notablement inférieures à 100 mg.

La méthode de combustion que nous utilisons est une adaptation de la méthode d'analyse par semi-microcombustion décrite par *ter Meulen*: la substance est brûlée dans un courant d'air ou d'oxygène sec, et la combustion s'achève par passage sur un catalyseur d'oxydation porté

* Des essais préliminaires ont été effectués avec la collaboration technique de Mesdemoiselles *D. Siramy* et *G. Fradillon*, et les analyses d'eau lourde ont été faites avec la participation de Mademoiselle *M. Marchetti*.

à 400—420° C. Ce catalyseur est, dans le cas de combinaisons renfermant C, H, O, du bioxyde de manganèse spécialement préparé, par exemple par oxydation du sulfate manganoux par le permanganate de potassium en présence d'acide nitrique³.

L'eau de combustion, au lieu d'être recueillie dans un absorbeur renfermant un desséchant, est condensée dans un piège placé dans la neige carbonique; l'eau recueillie est ensuite distillée sous vide dans une quantité déterminée d'une eau de densité connue. La densité du mélange obtenu est ensuite mesurée par la méthode indiquée.

La pureté de l'oxygène utilisé est d'une importance particulière. Il est bien connu que l'oxygène électrolytique renferme des quantités importantes d'hydrogène qu'il convient d'éliminer. Mais l'expérience nous a montré que l'oxygène provenant de la distillation fractionnée de l'air liquide renferme lui-même toujours des impuretés gênantes, eau et matières organiques essentiellement.

La durée totale des opérations peut atteindre et même parfois dépasser deux heures. Or, une opération à blanc effectuée avec un appareillage comprenant:

- 1 piège P_1 plongé dans la neige carbonique,
- 1 tube à catalyseur MnO_2 chauffé à 400° C,
- 1 piège P_2 plongé dans la neige carbonique,

s'accompagne d'une augmentation de poids de 1,8 mg pour le piège P_1 , de 6 mg pour le piège P_2 , après un balayage d'une durée de deux heures, pour un débit de 12 ml/min.

Comme la présence d'eau parasite a pour effet d'altérer la composition du mélange isotopique, en particulier lorsque la teneur en deutérium des composés étudiés est élevée, il est indispensable de purifier préalablement l'oxygène utilisé pour la combustion. Cette purification est réalisée au moyen d'un tube de préoxydation suivi d'une rampe de séchage.

Description de l'appareil.

L'appareillage complet renferme en définitive:

- 1 tube de préoxydation,
- 1 rampe de séchage de l'oxygène,
- 1 tube à combustion,
- 1 piège de condensation,
- 1 absorbeur de contrôle.

Les analyses peuvent être couplées avec la détermination classique du carbone, moyennant l'adjonction d'absorbeurs à anhydride carbonique.

L'ensemble peut également être utilisé pour les études par la méthode des traceurs au moyen de ^3H ou ^{14}C , dans des conditions qui sont précisées ailleurs⁴.

1. Tube de préoxydation.

Le tube de préoxydation, d'une longueur de 30 cm, est rempli avec le catalyseur d'oxydation (MnO_2) sur une longueur d'environ 15 cm. Comme le catalyseur est porté à une température de l'ordre de 400°C , un tube en verre pyrex convient parfaitement.

2. Rampe de séchage de l'oxygène.

Après avoir traversé le tube de préoxydation, l'oxygène traverse une série d'absorbeurs garnis d'ascarite et d'anhydron, qui retiennent l'anhydride carbonique et l'eau formés.

L'emploi de chlorure de calcium et de chaux sodée pour le remplissage des absorbteurs est à déconseiller fortement; le premier réactif a tendance à s'alléger pendant la circulation d'oxygène, en perdant un constituant qui se trouve retenu par des absorbteurs à chaux sodée; le second réactif retient bien l'anhydride carbonique, mais s'il est en service depuis quelque temps ou s'il n'a pas été conservé dans des conditions suffisamment bonnes, la fixation d'anhydride carbonique s'accompagne d'un notable départ d'eau, laquelle se trouve entraînée dans le courant d'oxygène.

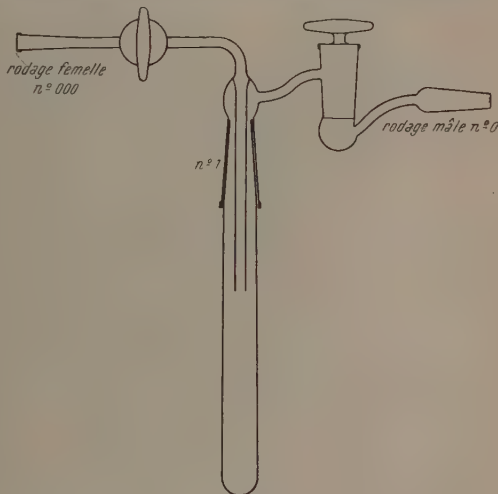


Fig. 1.

3. Tube à combustion.

Le tube à combustion, d'une longueur de 50 cm et d'un diamètre intérieur de 10 mm, est en quartz; l'oxygène y est introduit par une tubulure traversant un bouchon de caoutchouc de bonne qualité, et en ressort par un rodage mâle 000, par lequel le tube se raccorde au piège de condensation de l'eau.

Le tube est garni à une distance de 20 à 25 cm de la tubulure d'entrée d'une colonne de bioxyde de manganèse de 10 cm. Ce garnissage est réalisé en introduisant successivement à l'emplacement voulu un tampon

de laine d'argent sur environ 2 cm, 1 cm de grains de bioxyde relativement gros (tamis 20/40), 8 cm de petits grains (tamis 40/60), 1 cm des grains plus gros (tamis 20/40) et de nouveau un tampon de laine d'argent. L'emploi de MnO_2 en poudre est à prohiber, en raison des tassements qui freinent le passage de l'oxygène et provoquent des retours de gaz vers les parties antérieures de l'appareil. D'un autre côté les grains trop gros conduisent à des combustions incomplètes.

La température d'emploi du catalyseur étant d'environ 400—420° C, un tube en verre pyrex peut à la rigueur convenir. Il est cependant préférable d'utiliser le quartz, qui peut résister à d'éventuelles surchauffes.

4. Piège à condensation.

Le piège à condensation, d'un modèle particulier (Fig. 1), est muni de robinets qui permettent son raccordement à l'appareillage utilisé pour les opérations ultérieures.

5. Absorbeurs de garde et de contrôle.

Des tubes absorbants garnis d'anhydride permettent de fixer éventuellement les traces d'eau non condensées et de contrôler la marche de la combustion.

6. Détermination du carbone.

Des absorbants du même type, garnis d'ascarite, sont utilisés pour la fixation de l'anhydride carbonique. En vue d'éviter un déficit par suite de la perte d'eau par ces absorbants, leur remplissage doit être complété au moyen d'un desséchant⁵.

Description des opérations analytiques.

1. Mise en service.

Lorsque le bioxyde de manganèse est resté inutilisé pendant un certain temps, il renferme des quantités importantes d'eau même lorsque les raccords sont réalisés en caoutchouc de la qualité demi-vide.

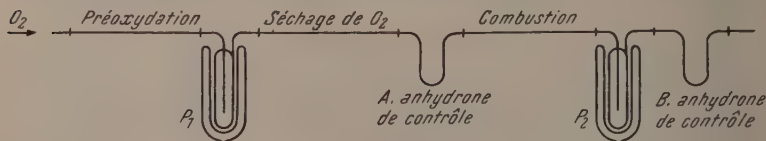


Fig. 2.

Pour des opérations quotidiennes, il suffit d'un balayage préalable de 2 heures au moyen d'un courant d'oxygène, à la vitesse de 10 à 12 ml/min, pour que le catalyseur maintenu à 400° C soit prêt à l'emploi. Si l'immo-

bilisation atteint plusieurs jours, le séchage est plus long, et peut demander une dizaine d'heures.

Le contrôle avant combustion consiste en un essai à blanc, dans lequel les vérifications portent sur le poids d'absorbeurs et de pièges placés après chacune des colonnes catalytiques, ainsi qu'il est indiqué sur la Fig. 2.

Un grand nombre de tels essais ont permis de constater les variations de poids suivantes, pour des durées de balayage de deux heures:

Piège P_1 : Accroissement du poids de 6 mg,

Absorbeur A : Accroissement du poids de 0,0 à 0,2 mg,

Piège P_2 : Accroissement du poids de 0,4 à 0,5 mg,

Absorbeur B : Accroissement du poids de 0,2 à 0,3 mg.

Quelle que soit l'importance de la colonne de séchage de l'oxygène, il y a toujours accroissement du poids de P_2 . Comme le phénomène est relativement constant, il est possible d'en tenir compte dans les analyses.

Après 200 heures de circulation d'oxygène, la colonne de séchage devient moins efficace et il est nécessaire de changer l'anhydride.

2. Marche de la combustion.

Après pesée, les échantillons, dont l'importance dépend de la richesse en deutérium et de la précision demandée, sont introduits dans le tube de quartz, en amont du catalyseur. Ils sont brûlés lentement, soit par chauffage au moyen d'une petite flamme comme dans la méthode originale de *ter Meulen*, soit comme cela est réalisé sur l'appareil d'*Etienne* et *Herrmann* par déplacement automatique d'un four électrique⁶.

Pour des échantillons pesant de 80 à 120 mg, la durée de la combustion est de l'ordre de $1/2$ heure à 1 heure. Lorsque la combustion est terminée, on laisse l'oxygène circuler encore une heure, afin que les dernières traces d'eau condensée avant le piège soient entraînées; cet entraînement peut être facilité au moyen d'un fil métallique convenablement disposé à la sortie du tube de quartz.

3. Cas des substances renfermant de l'azote, du soufre ou des halogènes.

Des adaptations classiques permettent d'appliquer la technique de combustion à des substances renfermant d'autres éléments que C, H, O³.

4. Détermination du deutérium.

Après réchauffement, le piège de condensation est pesé avec soin; l'eau condensée est ensuite transférée par distillation sous vide dans un tube contenant un poids connu d'une eau bidistillée.

La méthode du flotteur permet alors de connaître, par comparaison des températures successives d'équilibre du flotteur, quelle est la variation

de teneur en oxyde de deutérium apportée par l'introduction de l'eau de combustion.

Mémoire du catalyseur.

L'expérience montre que la combustion d'un composé lourd effectuée soit sur un catalyseur neuf, soit après combustion d'un composé non deutéré conduit à des teneurs en deutérium incorrectes, par exemple D: 95% pour une teneur réelle voisine de 100%. Il en est de même pour la combustion d'un composé léger après emploi du catalyseur pour l'analyse d'un composé lourd (par exemple D: 5% pour un composé exempt de deutérium).

Cet effet de « mémoire », qui persiste en dépit d'un balayage prolongé, doit être attribué à la nature du catalyseur: celui-ci n'est pas, contrairement à ce que l'on a parfois admis, un oxyde rigoureusement anhydre, mais un oxyde retenant encore un peu d'humidité, vraisemblablement sous forme d'eau chimi-sorbée. Nous avons d'ailleurs pu déterminer, grâce à la méthode d'échange proposée par l'un de nous⁷, que la quantité d'eau ainsi déplaçable est de l'ordre de 15 mg pour 10 grammes de catalyseur.

La lente déperdition d'eau signalée plus haut trouve probablement sa source dans l'évolution de l'état d'hydratation du catalyseur au cours du temps.

Conduite des analyses.

La précision finale des résultats dépend en premier lieu de la substance étudiée. S'il s'agit, par exemple, de la variété isotopique d'un liquide organique courant (méthanol, acide acétique), la quantité d'eau formée par la combustion d'un échantillon de 100 mg est elle-même de l'ordre de 100 mg, à 100% D_2O si la pureté isotopique est excellente. La température d'équilibre d'un flotteur dans l'eau obtenue par dilution de l'eau de combustion dans 8 g d'eau bidistillée s'écarte d'environ 5° de la température d'équilibre du même flotteur dans l'eau de dilution. Avec une mesure à 0,01° près, qui fait connaître à 0,00002 près la teneur en oxyde de deutérium du mélange (fraction molaire $D_2O/D_2O + H_2O$), la richesse isotopique de l'eau est connue avec une précision relative de 1/500.

Comme la quantité de catalyseur mise en œuvre pour le garnissage du tube à combustion est de l'ordre de 3,5 grammes, des précautions particulières doivent être prises en vue d'éliminer les sérieuses causes d'erreurs qui résultent de la mémoire du catalyseur. La plus simple consiste à brûler avant toute analyse un échantillon de la substance sur laquelle doit porter la détermination, une fois le tube à combustion mis en service dans les conditions précisées plus haut. Cette opération préliminaire peut porter sur une prise d'essai relativement réduite, si elle est précédée par un balayage du tube à combustion au moyen d'un

peu d'eau lourde dont la richesse isotopique correspond à celle de l'échantillon, dans les conditions d'une analyse normale. Un tel balayage avec D_2O à 100%, peut même être suffisant dans le cas de combinaisons isotopiques entièrement deutérées.

Lorsque la richesse isotopique des substances à analyser est faible, il peut être nécessaire d'accroître l'importance des échantillons, et d'abaisser à 5 ml le volume d'eau de dilution. Dans les conditions normales de travail, la méthode densimétrique permet de déterminer la fraction molaire $D/D + H$ d'une eau de combustion à $\pm 0,003$ près. La sensibilité de la méthode du flotteur permet éventuellement une amélioration de la précision: il est ainsi possible d'apprécier par des mesures densimétriques la fraction molaire du deutérium à 0,0006 près. Toutefois c'est au prix de manipulations laborieuses et il est préférable de faire appel à d'autres méthodes. D'ailleurs la précision effective du dosage dans un composé organique dépend notablement des différentes opérations: combustion, distillation... Cependant elle ne descend pratiquement pas au-dessous de 0,01.

Résultats.

Nous donnons ci-dessous quelques-uns des résultats obtenus au cours d'essais effectués avec des substances entièrement deutérées préparées au labora-

toire, parce que c'est au cours de l'analyse de tels composés que l'effet mémoire peut intervenir d'une façon marquée.

Dans un premier tableau nous avons mis en parallèle les résultats des pesées des absorbeurs à eau, pour les produits légers et pour les produits lourds, respectivement pour l'acide acétique, le méthanol et l'acétate de méthyle.

Tableau I.

	Eau théorique en mg	Eau recueillie en mg
<i>Acide acétique</i> ordinaire	80,4	76,0
$[D_4]$	86,7	83,2
	112,3	108,0
	125,3	122,6
	115,8	110,9
<i>Méthanol</i> ordinaire	116,5	116,4
	116,2	116,0
	81,9	81,5
$[D_4]$	221,9	221,2
	154,8	152,1
	144,7	146,1
	122,9	121,8
	132,6	132,7
	112,2	112,5
	130,9	128,6
	160,5	162,0
<i>Acétate de méthyle</i> ordinaire	76,2	76,0
$[D_6]$	60,6	59,2
	73,5	72,1
	84,1	83,9

On observe qu'il y a parfois déficit par rapport aux quantités théoriques.

On remarque que les déficits sont sensiblement les mêmes pour chaque type de combinaison étudié: de l'ordre de 4% pour les acides acétiques, et de 1% dans le cas des acétates de méthyle. C'est dire qu'il y a eu rétention d'eau par le catalyseur, qui peut ainsi évoluer au cours des réactions d'oxydation.

L'influence de ce facteur sur les résultats de l'analyse élémentaire mérite d'être considérée. En l'absence de précautions particulières, l'agrément entre valeurs calculées et valeurs expérimentales dans les déterminations faites par la méthode *ter Meulen* doit être dans certains cas considéré comme le résultat d'un heureux concours de circonstances. La rétention d'eau et l'effet mémoire se manifestent d'ailleurs avec d'autres oxydants que le bioxyde de manganèse. La pratique analytique en tient compte d'une manière empirique. Son importance pourrait éventuellement être chiffrée avec précision par la méthode des échanges isotopiques.

Ce facteur n'a, par contre, aucune incidence sur la détermination du deutérium; si la rétention d'eau peut s'accompagner en principe d'un fractionnement isotopique, celui-ci ne peut avoir dans ces circonstances qu'un effet négligeable, et la valeur donnée pour la teneur en deutérium par l'analyse de l'eau retenue dans le piège à condensation n'en est pratiquement pas affectée. Les valeurs rassemblées dans le tableau II donnent une idée de la dispersion des résultats pour les déterminations effectuées dans des conditions courantes.

Tableau II.

Acide acétique lourd:

Fraction molaire %: 100,₍₃₎ — 100,₀ — 98,₇ — 100,₍₇₎ — 99,₇

Alcool méthylique lourd:

Fraction molaire %: 99,₄ — 100,₍₁₎ — 99,₅ — 100,₍₁₎ — 99,₄ — 99,₇

Acétate de méthyle lourd:

Fraction molaire %: 98,₉ — 97,₃ — 99,₄

La dispersion des résultats par rapport à la moyenne est de l'ordre de 1%. Pour beaucoup de problèmes, cette précision est suffisante. En cas de nécessité, elle peut être améliorée par le soin particulier apporté aux différentes opérations qui conditionnent le résultat définitif.

Parfaitement adaptée aux études de chimie proprement dite, cette méthode nous paraît de nature à rendre également des services aux laboratoires désireux de faire appel à la méthode des isotopes en vue de recherches biologiques.

Résumé.

Les auteurs exposent une méthode de détermination du deutérium dans les composés organiques, dérivée des techniques de *ter Meulen*.

La substance est brûlée; l'eau lourde recueillie est distillée dans de l'eau ordinaire et la teneur en deutérium de l'échantillon est mesurée par une méthode densimétrique.

Zusammenfassung.

Die beschriebene Methode zur Bestimmung des Deuteriums in organischen Verbindungen wurde aus dem von *ter Meulen* angegebenen Verfahren entwickelt. Die Substanz wird verbrannt. Das schwere Wasser wird gesammelt und in gewöhnliches Wasser überdestilliert. Der Gehalt dieser Lösung an Deuterium wird durch Dichtemessung bestimmt.

Summary.

A method is given for the determination of deuterium in organic compounds. It is based on the *ter Meulen* techniques. The substance is burned; the heavy water collected is distilled into ordinary water and the deuterium content of the sample is measured by a densimetric method.

Bibliographie.

¹ A. S. Keston, D. Rittenberg et R. Schoenheimer, J. Biol. Chem. **122**, 227 (1937).

² R. Viallard, Bull. soc. chim. France **16**, 265 (1949).

³ H. ter Meulen, Bull. soc. chim. France **49**, 1036 (1931).

⁴ R. Viallard, M. Corval, B. Dreyfus-Alain, M. Grenon et J. Herrmann, Chim. analyt. (sous presse).

⁵ E. P. Griffing et C. L. Alsberg, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1037 (1931).

⁶ A. Etienne et J. Herrmann, Chim. analyt. **33**, 373 (1951).

⁷ R. Viallard, J. chim. phys. **48**, 362 (1951).

Département de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Contamination artificielle des cuves chromatographiques. Effets qualitatifs et quantitatifs.

Par

A. Lacourt, G. Sommereyns et G. Wantier.

Avec 11 figures.

(Reçu le 21 décembre 1953.)

Les possibilités d'agir sur l'allure d'un chromatogramme et les facteurs susceptibles d'être utilisés dans ce but ont été évoqués dans des travaux antérieurs de notre laboratoire¹.

Le but que nous poursuivons en cherchant à connaître ces facteurs d'influence, c'est d'obtenir par leur intervention des différences de migration des éléments, conduisant à des taches parfaitement séparées, dosables individuellement.

Jusqu'ici, la mise en solution, le traitement sur papier de la tache déposée, l'emploi de saturant différent du développant, la forme du papier, le sens du développement, sont autant de facteurs ayant une répercussion sur l'allure des chromatogrammes étudiés quantitativement.

Au cours de la chromatographie de l'uranium l'emploi de saturant différent du développant nous a mis en présence d'un effet de contamination, ayant pour conséquence un changement dans la durée du développement et un changement dans les dimensions des taches². Cet effet varie au fur et à mesure que vieillit la cuve et certains éléments y sont plus sensibles.

A l'époque où ce phénomène fut constaté, on n'avait songé qu'à combattre cette variabilité de migration en contaminant artificiellement le saturant par quelques ml de développant placé dans l'enceinte de développement au moment de sa saturation. La reproductibilité de position des taches d'uranium est ainsi réalisée dès le premier jour, comme dans une cuve dans laquelle le saturant est identique au développant:

A/C	45	45	40	45
B/C	65	63	61	65

Nous avons pu constater, dans une étude ultérieure, que l'effet de contamination agit d'une façon très différente sur les éléments placés dans les mêmes conditions de chromatographie et qu'il pouvait en être fait usage pour modifier leurs vitesses de migration et par conséquent leurs chromatogrammes.

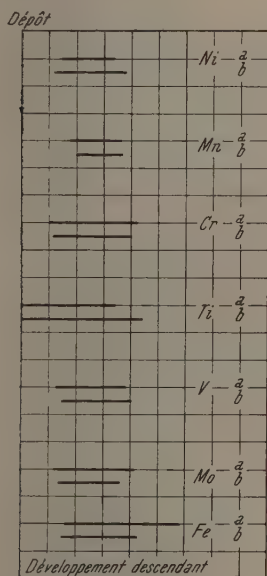


Fig. 1.

S = alc. amylique.

D = ac. formique (85%) 55 ml,
+ alc. amylique 45 ml.

a — sans contaminant,

b — ac. formique (85%).

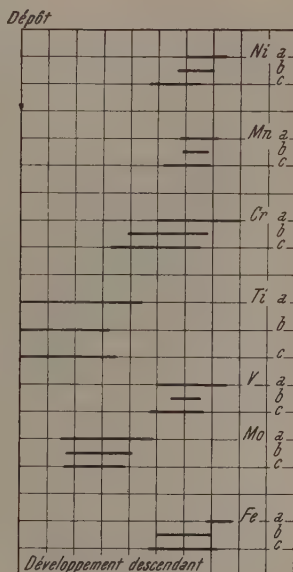


Fig. 2.

S = ac. formique (85%).

D = ac. formique (85%) 55 ml,
+ alc. amylique 45 ml.

a — sans contaminant,

b — alc. amyl. + dioxane (1:1 vol.),
c — acétate butyle.

Les éléments soumis à cette expérimentation furent le nickel, le manganèse, le chrome (sous forme de chromate de sodium), le titane, le vanadium et le molybdène (sous forme de vanadate et de molybdate ammonique), le fer, en solution chlorhydrique (50% v/v). Les cations sont sous la forme de chlorure. Le tungstène (sous forme de tungstate de soude) en solution alcaline et chlorhydrique concentré a également été étudié, quant à ces effets de contamination du saturant.

Chaque expérience est d'abord faite sans contamination. Toutes les expériences se font dans des cuves en verre de 38 × 28 × 25 cm à 20° C, contenant 100 ml de saturant et 20 ml de développant.

Tableau I.

N° exp.	Saturant	Développant	Durée du développement* en min.	Contaminant
1	alc. amylique	ac. formique (55 ml)** + alc. amylique (45 ml)	130 130	sans ac. formique (85%)
2	ac. formique (85%)	id.	130 180 130	sans alc. amyl. + dioxane (1:1 vol.) acétate de butyle
3	ac. formique (55 ml)** + alc. amyl. (45 ml)	id.	130 420 180	sans sans acétate de butyle
4	ac. formique 6 N/H ₂ O	ac. formique (45 ml)** + alc. amylique (55 ml)	395 220 195 190	sans dioxane ac. chlorhydrique conc. alc. amylique
5	alc. amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + ac. chlorhydr. (30 ml)	ac. formique (55 ml)** + alc. amylique (45 ml)	305 330 305	dioxane ac. formique** + dioxane (1:1 vol.) ac. formique (85%)
6	id.	2-butanone	70 155 155	sans dioxane ac. formique (85%)
7	id.	ac. formique 6 N/H ₂ O	125 95 95	sans alc. amylique ac. chlorhydrique conc.

8	id.	acétate de butyle (15 ml) + éthanol (5 ml)	150 170 195	sans ac. chlorhydrique conc. ac. formique** + alc. amyl. (1:1 vol.)
9	id.	ac. formique 6 N/H ₂ O (25 ml) + alc. amyl. (3 ml) + dioxane (8 ml) + acétate butyle (3 ml)	335 280 300	sans ac. chlorhydrique conc. alc. amylique
10	id.	ac. formique 6 N/H ₂ O (25 ml) + alc. amyl. (3 ml) + dioxane (8 ml)	130 200 260 255	sans ac. chlorhydrique conc. dioxane alc. amylique
11	id.	ac. formique 6 N/H ₂ O (25 ml) + alc. amyl. (5 ml) + éthanol (5 ml)	275 375 350	sans ac. chlorhydrique conc. alc. amylique ac. formique** (15 ml) + alc. amyl. (5 ml) + éthanol (5 ml)
12	id.	ac. formique (55 ml)** + alc. amyl. (45 ml)		Du point de vue <i>qualitatif</i> et quantitatif, pour les tungstate, chromate, vanadate et molybdate. <i>Contaminants</i> = alc. amylique, ac. formique, dioxane, dioxane + ac. formique, alc. amylique + ac. formique

* Les durées d'expérience sont plus ou moins comparables dans chaque système. L'effet du contaminant ayant souvent un effet sur la vitesse de migration, les durées rigoureusement identiques sont difficiles à observer. A plus forte raison en est-il ainsi lorsque l'on passe au développement dans des systèmes différents.

** La concentration de l'acide formique est de 85%.

Tableau II. Effet du contaminant sur la vitesse de migration des éléments chromatographiés.

N° exp.	Contaminant	Accélération de migration	Ralentissement de migration	Séparation d'éléments
1 b	ac. formique (85%)	Ni, Ti, V, Mn	Mo, Fe, Cr	séparations Ti, Mo/Ni, Mn, Cr, V, Fe
2 b	alc. amyl. + dioxane (1:1 vol.)			
c	acétate de butyle	Ni, Cr, Ti, Fe	Mn	sépar. Mn/Ti en l'absence de contam. La contamin. supprime toute séparation
3 c	acétate de butyle			
4 b	dioxane	Fe	Ni, Mn, Cr, Ti, Fe	double inversion pour le Fe
c	ac. chlorhydr. conc.			
d	alc. amylique	Cr	Ni, Mn, Cr, Ti, Fe	inversion pour le Cr
5 b	ac. formique (85%) + dioxane (1:1 vol.)			
c	ac. formique (85%)	Ni, Cr Ni, Cr	Mn Mn	séparat. Cr/Mn
6 b	dioxane			
c	ac. formique (85%)	Ni, Ti Ni, Mn	Cr Cr, Ti	inversion pour Ti, séparations Ti, V, Cr, Mn; Ni/Mo
7 b	alc. amylique			
c	ac. chlorhydr. conc.	Ti	Ni, Mn, Cr Ni, Mn, Cr, Ti	séparations Ni, Mn, Cr/Ti inversion pour Ti
8 b	ac. chlorhydr. conc.			
c	alc. amyl. + ac. formique (85%) (1:1 vol.)	Ni, Cr	Ni, Ti, Fe	sans contaminant: 4 séparations: Fe/Ni, Mn, Cr, Ti
9 b	ac. chlorhydr. conc.			
c	alc. amylique	Ni, Mn, Cr, Ti	Fe	avec contaminant: aucune séparation
10 b	ac. chlorhydr. conc.			
c	dioxane	Cr Mn, Cr	Ni, Mn, Ti, Fe Ni, Ti, Fe	aucune séparation
d	alc. amylique			
11 a	ac. chlorhydr. conc. alc. amylique ac. form. (85%) + alc. amyl. (1:1 vol.)	Ni, Mn, Cr, Ti Ni, Mn, Cr, Ti Ni, Mn, Cr, Ti Ni, Mn, Cr, Ti	Fe Fe Fe Fe	4 séparations: Mo/Fe, V, Cr, Mn 5 séparations: Mo/Fe, Ti, Cr, Mn, Ni

N° exp.	Contaminant	Amplification	Diminution	Remarques
1 b	ac. formique (85%)	Ni, Ti	Mn, Cr, Mo, Fe	
2 b c	alc. amyl. + dioxane (1:1 vol.) acétate de butyle	Fe Ni, Mn, Fe	Mn, Ti, V, Mo Ti, V, Mo	ralentit dépl. tête (Ti) ralentit dépl. queue (Q)
3 c	acétate de butyle	Cr, Ti, Fe		accél. T: Ni, Cr, Ti, V, Fe retarde T: Mn accél. Q: Ni, V retarde Q: Mn, Cr, Ti, Fe
4 b c d	dioxane ac. chlorhydr. conc. alc. amylique	Cr, Ti, Fe Ni, Mn, Cr, Ti, Fe Ni, Ti	Mn Mn, Cr, Fe	ralentit T et Q agrandit les taches ralentit T et Q
5 a b c	dioxane ac. formique (85%) + dioxane (1:1 vol.) ac. formique (85%)	Cr Mn	Ni, Mn, Mo, Fe Ni, Cr, Ti, Mo, Fe	grandes taches freine T sauf pour le Cr freine T pour tous
6 b c	dioxane ac. formique (85%)	Ni, Cr Ni, Cr	Mn (très réduit) Mn	accél. T sauf pour Mn
7 b c	alc. amylique ac. chlorhydr. conc.	Ti Ni, Mn	Mn, Cr Cr, Ti (très réduit)	freine T pour le Cr petites taches
8 b c	ac. chlorhydr. conc. ac. formique (85%) + alc. amyl. (1:1 vol.)		Ni, Mn, Cr, Ti Ni, Mn, Cr, Ti	ralentit T freine T
9 b c	ac. chlorhydr. conc. alc. amylique	Ni, Ti, Fe Ni, Fe	Mn, Cr Mn, Cr, Ti	accél. T pour Ni, Cr accél. T pour Ni, Cr, Ti
10 b c d	ac. chlorhydr. conc. dioxane alc. amylique	Cr Mn Cr	Fe Ni, Cr, Fe Ni, Mn, Ti, Fe	accél. T pour Cr petites taches accél. T pour Mn, Cr
11 b c d	ac. chlorhydr. conc. alc. amylique ac. formique (85%) (15 ml) + alc. amylique (5 ml) + éthanol (5 ml)	Cr, Ti Ti Ti	Mn, Fe Fe Ni, Mn, Cr, Fe	accélération T et Q sauf pour Fe accélération T et Q pour Ni, Mn, Cr, Ti (petites taches)

Tableau IV. L'effet du contaminant dépend de la nature des saturant et développant.

Les dimensions des taches augmentent:

Les dimensions des taches diminuent:

N° exp.	Contaminant	Saturant = S Développant = D	N° exp.	Contaminant	Saturant = S Développant = D
6	ac. formique (85%) Cr	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = 2-butanone	1	ac. formique (85%) Cr	S = alc. amyl. D = ac. form. (85%) + alc. amyl. 45 ml 55 ml
6	dioxane Ni	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = 2-butanone	10	dioxane Ni	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = ac. form. 6 N/H ₂ O 25 ml + alc. amyl. 3 ml + dioxane 8 ml
10	dioxane Mn	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = ac. form. 6 N/H ₂ O 25 ml + alc. amyl. 3 ml + dioxane 8 ml	6	dioxane Mn	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = 2-butanone
3	acétate de butyle Ti	S = D = ac. form. (85%) 55 ml + alc. amyl. 45 ml	2	acétate de butyle Ti	S = ac. form. (85%) D = ac. form. (85%) + alc. amyl. 45 ml 55 ml

10	alcool amylique Cr	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = ac. form. 6 N/H ₂ O 25 ml + alc. amyl. 3 ml + dioxane 8 ml	4	alcool amylique Cr	S = ac. form. 6 N/H ₂ O D = ac. form. (85%) 45 ml + alc. amyl. 55 ml
4	alcool amylique Ni	S = ac. form. 6 N/H ₂ O D = ac. form. (85%) 45 ml + alc. amyl. 55 ml	10	alcool amylique Ni	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = ac. form. 6 N/H ₂ O 25 ml + alc. amyl. 3 ml + dioxane 8 ml
9	alcool amylique Fe	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = ac. form. 6 N/H ₂ O 25 ml + alc. amyl. 3 ml + dioxane 8 ml + acétate butyle 3 ml	10	alcool amylique Fe	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = ac. form. 6 N/H ₂ O 25 ml + alc. amyl. 3 ml + dioxane 8 ml
4	acide chlorhydrique conc. Ni, Mn, Cr, Ti	S = ac. form. 6 N/H ₂ O D = ac. form. (85%) 45 ml + alc. amyl. 55 ml	8	acide chlorhydrique conc. Ni, Mn, Cr, Ti	S = alc. amyl. 60 ml + benzène 10 ml + ac. chlorh. conc. 30 ml D = acétate butyle 15 ml + éthanol 5 ml

Le volume du contaminant pour ces dispositifs est de l'ordre de 20 ml. Dans certaines expériences, il est placé au moment du développement, dans d'autres, au moment de la saturation.

Les systèmes de saturants et développants sur lesquels l'effet de contaminants a été étudié sont précisés dans le tableau I.

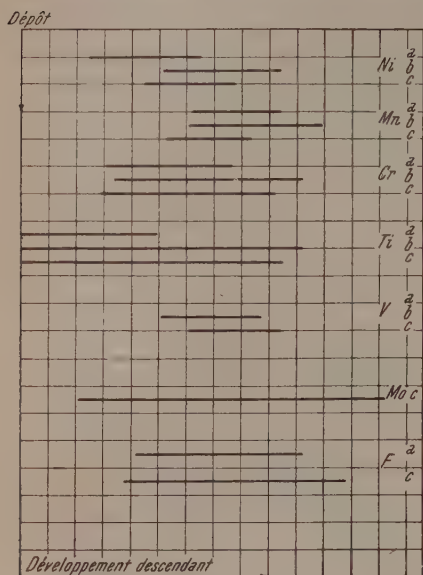


Fig. 3.

$S = D =$ ac. formique (85%) 55 ml,
+ alc. amylique 45 ml.
 a — sans contaminant 2 h 10,
 b — sans contaminant 7 h,
 c — acétate butyle 3 h.

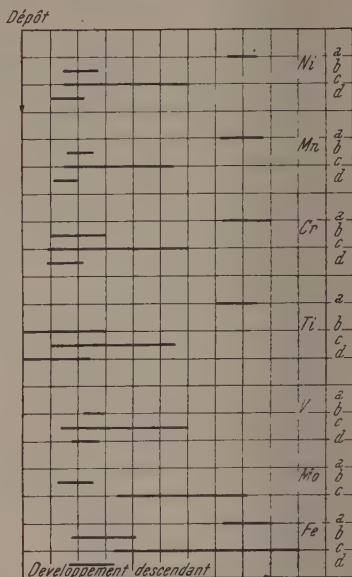


Fig. 4.

$S =$ ac. formique 6 N/ H_2O .
 $D =$ ac. formique (85%) 45 ml,
+ alc. amylique 55 ml.
 a — sans contaminant, b — dioxane,
 c — ac. chlorhydr. conc., d — alc. amylique.

Les graphiques de 1 à 11 figurent les dimensions et positions respectives des taches d'éléments placés dans des conditions expérimentales identiques.

Les faits suivants ressortent de l'examen des graphiques:

1° Dans un système où seuls saturant et développant sont à choisir, l'allure des chromatogrammes peut être prévue en fonction des trois variantes: nature de l'élément, du saturant, du développant.

2° Dans un système où le saturant et le développant sont déterminés, le contaminant ne règle pas à lui seul l'allure du chromatogramme. Celle-ci est fonction de quatre variantes: nature de l'élément, du saturant, du développant et du contaminant.

A priori, cette allure est imprévisible.

Le résultat de l'effet conjugué de ces quatre variantes est parfois assez inattendu et peut être mis à profit.

L'effet se manifeste par un changement dans la vitesse de migration de la tache toute entière, soit par une accélération du déplacement de

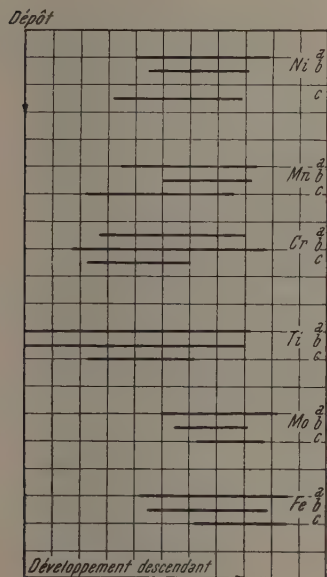


Fig. 5.

S = alc. amylique 60 ml,
+ benzène 10 ml,
+ ac. chlorhydrique conc. 30 ml.

D = ac. formique (85%) 55 ml,
+ alc. amylique 45 ml.

contaminants = *a* — dioxane,
 b — ac. formique (85 %),
 + dioxane (1 : 1 vol.),
 c — ac. formic (85 %).

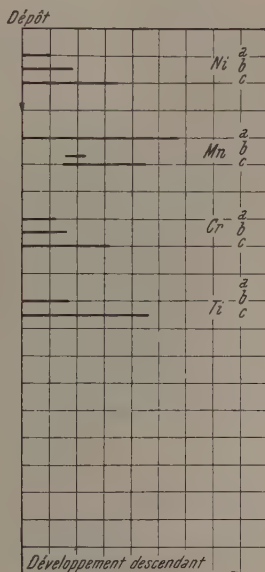


Fig. 6.

S = alc. amylique 60 ml,
+ benzène 10 ml,
+ ac. chlorhydrique conc. 30 ml.

$D = 2$ -butanone.

a — sans contaminant,
b — dioxane,
c — ac. formique (85 %).

la tête ou de la queue de la tache. Il peut en résulter des changements plus ou moins grands dans les dimensions des taches, soit dans leurs positions, comparées à celles obtenues dans des systèmes dépourvus de contaminant.

Un même contaminant produit sur des taches d'un même élément des effets différents lorsqu'il intervient dans des systèmes de solvants différents. De même en changeant de contaminant dans un système de

solvants saturant et développant, il est possible d'obtenir une inversion des effets, des séparations nouvelles, comme leur disparition.

Les tableaux II, III et IV illustrent ces effets.

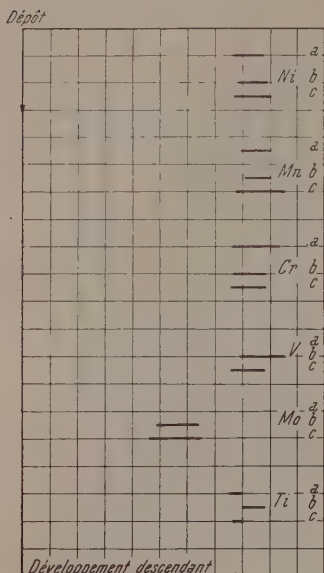


Fig. 7.

S = alc. amylique 60 ml,
+ benzène 10 ml,
+ ac. chlorhydrique conc. 30 ml.
D = ac. formique 6 N/H₂O.
a — sans contaminant,
b — alc. amylique,
c — ac. chlorhydr. conc.

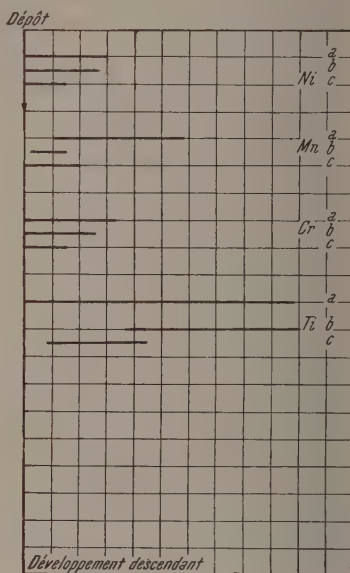


Fig. 8.

S = alc. amylique 60 ml,
+ benzène 10 ml,
+ ac. chlorhydr. conc. 30 ml.
D = acétate de butyle 15 ml,
+ éthanol 5 ml.
a — sans contaminant,
b — ac. chlorhydrique conc.,
c — alc. amylique + ac. formique (85%)
(1 : 1, vol.).

La contamination peut affecter la chromatographie quantitative.

(Exp. 12.)

Tout ce qui suit se rapporte à des essais de développement dans le système

Saturant = alc. amylique (60 ml), benzène (10 ml), ac. chlorhydrique concentré (30 ml).

Développant = ac. formique (85%) (55 ml), alc. amylique (45 ml).

Le vieillissement des cuves se manifeste jour par jour, par les grandeurs variables des taches et le manque de reproductibilité.

Tableau V.

Age des cuves ou présaturation	Durée du déve- loppe- ment	Tungstène		Chrome + vanadium		Molybdène		Fer		Nombre de sépara- tion
		A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	
24 heures 1er jour d'utilisation	120'	0,00/0,07		0,15/0,46		0,55/0,76		0,83/1 —		3
	140'		/0,06	0,12/0,40		0,44/0,67		0,74/1—		3
	140'		/0,09	0,17/0,55		0,69/0,79		0,85/1—		3
	165'		/0,07	0,14/0,44		0,50/0,74		0,80/1—		3
	180'		/0,06	0,16/0,41		0,54/0,73		0,84/1—		3
48 heures 2e jour d'utilisation	120'	0,00/0,05		0,12/0,43		0,60/0,85		0,85/1—		2
	140'		/0,08	0,19/0,47		0,60/0,78		0,88/1—		3
	140'		/0,07	0,13/0,54		0,55/0,73		0,85/1—		2
	180'		/0,08	0,13/0,43		0,59/0,80		0,87/1—		3
72 heures 3e jour d'utilisation	120'	0,00/0,06		0,12/0,42		0,60/0,70		0,85/1—		3
	135'		/0,07	0,10/0,42		0,60/0,75		0,82/1—		3
	145'		/0,08	0,13/0,43		0,54/0,77		0,80/1—		3

Il semble que la reproductibilité soit meilleure le 3e jour d'utilisation, tout au moins en ce qui concerne l'aspect qualitatif des chromatogrammes. Il en est tout autrement de la quantitative du tungstène notamment.

Tableau VI.

Age des cuves ou présaturation	Durée des développements	Valeurs dosées après chromatographie en microgr. (déposé 10 microgr.) W seul	Erreurs relatives %
17 heures-1er jour	120'	< 8,00	— 20%
17 heures-1er jour	140'	< 8,00	— 20%
45 heures-1er jour	165'	< 8,00	— 20%
41 heures-2e jour	120'	8,30	— 17%
41 heures-2e jour	140'	9,00	— 10%
113 heures-2e jour	140'	8,54	— 15%
65 heures-3e jour	120'	9,40 et 8,88	— 6% — 12%
93 heures-3e jour	135'	8,98	— 10%
137 heures-3e jour	145'	9,14	— 9%

Alors que les chromatographies d'un mélange en solution chlorhydrique concentré de tungstate, chromate, vanadate, molybdate, dans les conditions décrites au tableau V, se révèlent comme parfaites sans contaminant, il apparaît — par le dosage des taches — que cette séparation n'est guère quantitative.

Les résultats pour le tungstène sont très aberrants, toujours déficitaires à 6 ou 20% près (erreurs relatives).

Les contaminants employés améliorent les résultats quantitatifs et le meilleur effet est obtenu par une contamination à l'acide formique concentré, comme l'indique le tableau VII.

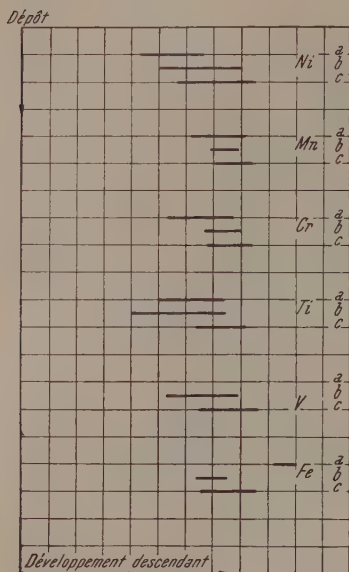


Fig. 9.

S = alc. amylique 60 ml,
+ benzène 10 ml,
+ ac. chlorhydrique conc. 30 ml.

D = ac. formique 6 n/H₂O-25 ml,
+ alc. amylique 3 ml,
+ dioxane 8 ml,
+ acétate butyle 3 ml.

a — sans contaminant,
b — ac. chlorhydr. conc.
c — alc. amylique.

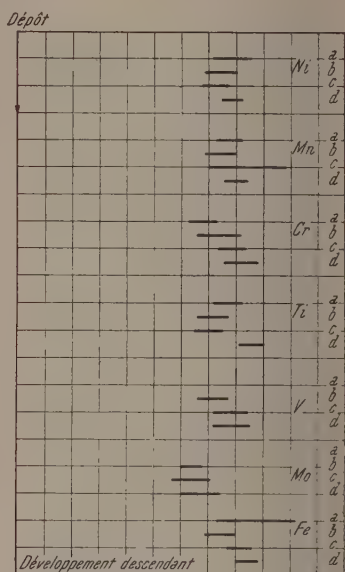


Fig. 10.

S = alc. amylique 60 ml,
+ benzène 10 ml,
+ ac. chlorhydrique conc. 30 ml.

D = ac. formique 6 n/H₂O 25 ml,
+ alc. amylique 3 ml,
+ dioxane 8 ml.

a — sans contaminant,
b — ac. chlorhydr. conc.,
c — dioxane,
d — alc. amylique.

Tableau VII.
(Dosage spectrophotométrique au Beckman.)

Moyennes en microgr. (déposé 10 μ g)	Erreurs relatives % maximum	Elément dosé après chromatographie
10,09	1%	tungstène seul
9,82	$\pm$ 3%	tungstène séparé du chrome
9,98	$\pm$ 2,2%	chrome seul
10,07	2%	chrome séparé du tungstène

La durée du développement et la longueur de la présaturation ont encore été étudiées pour le contaminant acide formique (85%), de telle façon que dans les dix dernières expériences, il y ait à la fois une reproductibilité des taches et des résultats de dosages à moins de 3% près (erreur relative) (Tableau VIII).

Dans ces dix dernières expériences, nous avons été contraints d'exprimer les longueurs des taches en mm, de façon à permettre une comparaison avec celles obtenues lors de développements plus longs dans les derniers essais.

Au cours de ces expériences, le front liquide dépasse le bas de la bandelette et le fer est éliminé en partie.

Conclusions.

Dans les études chromatographiques, les différences de vitesse de migration ont généralement été obtenues en faisant varier la nature de la phase mobile en équilibre avec une phase gazeuse (atmosphère saturée de l'enceinte chromatographique).

Nous avons montré que même lorsque la phase gazeuse n'est pas en équilibre avec la phase liquide mobile ($S \neq D$), des chromatogrammes reproductibles peuvent être obtenus et que ce moyen peut être envisagé pour augmenter le pouvoir de séparation du solvant employé au développement¹.

Augmenter le pouvoir séparateur des solvants revient à dire que l'on fait varier les vitesses de migration des éléments dans ces nouvelles conditions. Ces vitesses pourraient augmenter pour les uns, diminuer pour les autres. Si l'on admet que les molécules du solvant saturant se fixent par adsorption en formant un film monomoléculaire sur tous les canaux du papier porteur de la solution à analyser, on peut concevoir que la progression du développant dans un papier peut se faire différemment suivant la nature de ce film. En effet, la capillarité, la tension superficielle, la viscosité peuvent être de ce fait modifiées dans le déve-

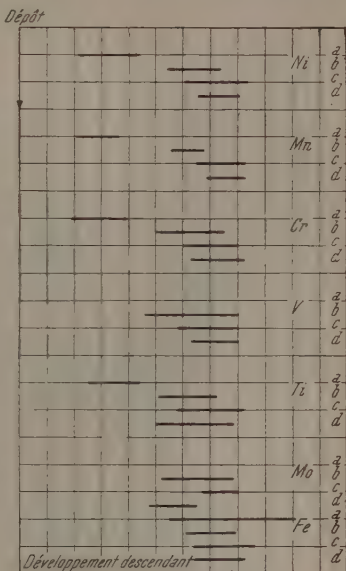


Fig. 11.

S = alc. amylique 60 ml,
 - benzène 10 ml,
 - ac. chlorhydrique conc. 30 ml.

D = ac. formique 6 n H_2O 25 ml,
 + alc. amylique 5 ml,
 + éthanol 5 ml.

contaminants =

a — sans,
 b — ac. chlorhydr. conc.,
 c — alc. amylique,
 d — ac. formique (85%) 15 ml,
 alc. amylique 5 ml,
 + éthanol 5 ml.

Tableau VIII. Effet de contamination artificielle sur les résultats des dosages du tungstène et du chrome.

Age des cuves Présaturation	Durée du développe- ment	Dimensions des taches			Dosage du W (10 µg) en microgrammes		Dosage du Cr (10 µg) en microgrammes		
		W	Cr - V	Mo	W (seul)	W (séparé)	Cr (seul)	Cr (séparé)	
68 heures 1er jour 92 heures 2e jour	175' 135'	0,00/0,08 0,00/0,07	0,11/0,44 0,08/0,48	— 0,59/0,85	9,20 9,60	9,10 9,60			
	dioxane + acide formique (85%) (1:1 vol.)								
20 heures 1er jour 44 heures 2e jour	165' 155'	0,00/0,07 0,00/0,08	0,12/0,41 0,13/0,37	0,54/0,75 0,52/0,79	8,58 9,56	— 9,48			
	alc. amyl. (45 ml) + ac. formique (85%) (55 ml)								
17 heures 1er jour 41 heures 2e jour	90' 85'	0,00/0,08 0,00/0,07	0,09/0,39 0,09/0,39	0,50/0,68 0,45/0,66	9,00 9,60	— 10,20			
	acide formique (85%)								
17 heures 1er jour 17 heures 1er jour 89 heures 1er jour 65 heures 1er jour 41 heures 2e jour 137 heures 2e jour	120' 105' 105'	0,00/0,07 0,00/0,05 0,00/0,05	0,08/0,42 0,08/0,30 0,09/0,30	0,44/0,65 0,50/0,65 0,53/0,74	9,40 9,56 10,24	8,98 — 9,60			
	105'	0,00/0,06	0,11/0,34	0,45/0,66	9,56	9,76			
	105'	0,00/0,06	0,07/0,26	0,45/0,62	10,40	9,80			
44 heures 2e jour 65 heures 3e jour 161 heures 3e jour 116 heures 3e jour 68 heures 3e jour 68 heures 1er jour 68 heures 1er jour 92 heures 2e jour 92 heures 2e jour 116 heures 3e jour 116 heures 3e jour 140 heures 4e jour 140 heures 4e jour	160' 105' 70' 240' 160' 160' 160' 200' 200' 240' 240' 280' 280'	0/13 mm 0,00/0,06 0,00/0,07 0/12 mm 0/14 mm 0/12 mm 0/12 mm 0/11 mm 0/12 mm 0/12 mm 0/12 mm 0/12 mm 0/12 mm	17/57 mm 0,07/0,34 0,08/0,32 38/76 mm 22/61 mm 21/67 mm 22/65 mm 19/59 mm 22/65 mm 22/58 mm 20/57 mm 28/64 mm 25/59 mm	107/139 mm 0,45/0,67 0,45/0,65 117/153 mm 95/142 mm 83/135 mm 107/153 mm 104/137 mm 105/137 mm 110/136 mm 130/160 mm 150/180 mm 157/210 mm	9,84 9,96 10,56 10,40 10,14 10,18 10,18 10,00 10,00 10,18 10,18 10,10 10,10	9,80 — 10,38 10,40 9,58 9,60 9,60 9,60 9,60 10,10 10,10 9,90 9,90	10,15 9,95 10,20 10,20 10,24 9,94 10,08		
	164 heures 5e jour 164 heures 5e jour	320' 320'	0/12 mm 0/12 mm	27/67 mm 27/63 mm	165/194 mm 157/197 mm	10,04 10,04	9,95 9,90	10,16 10,08	

loppant, de même que la solubilité des éléments à développer et celle de l'eau. Comme d'autre part, la vitesse de progression d'un solvant dans le papier dépend de l'élément minéral qu'il tient en dissolution, il est plausible qu'en agissant sur l'atmosphère d'une enceinte chromatographique, on puisse modifier la vitesse de migration des éléments minéraux.

Toute addition à cette atmosphère peut dès lors avoir pour conséquence une altération de la vitesse de migration des éléments développés.

Au cours de la présente étude, il est apparu que l'on peut aussi agir sur l'atmosphère de l'enceinte chromatographique pour créer des conditions différentes de chromatographie, augmenter ou réduire les vitesses de migration et les dimensions des taches. Le solvant que l'on introduit à côté du saturant (lors de la saturation ou au moment du développement), est selon le cas, un des constituants du système des solvants employés; il peut lui être totalement étranger.

C'est ainsi que l'on a fait usage d'acétate de butyle (Exp. 2, 3), de dioxane (Exp. 2, 4, 6), d'acide chlorhydrique concentré (Exp. 4), d'acide formique (Exp. 6), dans des systèmes ne contenant pas ces solvants et que des effets ont été constatés.

Si des effets peuvent être constatés, du fait de la contamination du saturant, cela peut présenter de l'intérêt lorsque les mélanges liquides constitués pour saturer n'acceptent plus d'autres constituants. Il est par exemple impossible d'incorporer au saturant de l'expérience — 5 — de l'acide formique (85%), ni plus d'acide chlorhydrique concentré.

D'autre part, des expériences antérieures ont montré que dans le développement des tungstate, vanadate, chromate, molybdate, c'est le développant comportant la proportion de 55 ml d'acide formique concentré dans 45 ml d'alcool amylique qui est le meilleur, pour obtenir un chromatogramme de taches séparées. Rien de mieux n'est obtenu en conditionnant au préalable le papier dans ce développant ou dans l'acide formique concentré — du moins à l'aspect — c'est-à-dire qualitativement. Pourtant la contamination de l'atmosphère de la cuve par de l'acide formique améliore manifestement la séparation de ces éléments.

Ce sont ces résultats positifs de contamination sur certains aspects de chromatogrammes qui nous ont fait essayer ce moyen pour améliorer les résultats quantitatifs de séparation des tungstate, chromate, molybdate.

Il est indubitable que cette contamination à l'acide formique 85% améliore cette séparation de façon sensible, la reproductibilité et la précision des résultats de dosage. Les résultats s'améliorent même, semble-t-il, avec le temps et il nous est arrivé de doser des taches développées au 10^e jour de saturation de la cuve, sans percevoir de fléchissement dans les résultats de dosage.

Alors qu'en l'absence de contamination, le développant et le saturant deviennent hétérogènes après le 3e jour d'utilisation, en présence du contaminant ce phénomène n'apparaît même pas après le 10e jour.

Dans ce cas précis, la stabilisation du système porte ses fruits sur le microdosage quantitatif des éléments chromatographiés.

La présente recherche démontre que l'on peut aboutir à des résultats *qualitatifs* et *quantitatifs* meilleurs en agissant sur la composition du saturant, comme on agit généralement sur celle du développant chromatographique. L'avantage de pouvoir procéder de cette manière consiste dans le fait que des solvants non miscibles entre eux peuvent être introduits séparément comme saturants dans l'enceinte chromatographique, pour obtenir des effets nouveaux.

Lorsque l'on est à la recherche des meilleures conditions chromatographiques pour développer un mélange d'anions et de cations, on pourra donc agir parallèlement sur le saturant et sur le développant.

Résumé.

Nous avons montré que la contamination *artificielle* de la cuve chromatographique est un moyen simple et efficace pour agir sur les dimensions des taches, comme sur leurs vitesses de migration. L'effet peut affecter les résultats du dosage des taches chromatographiées comme il a été démontré pour les dosages de chromate et de tungstate. L'erreur de dosage est passée de 20 à 3% sur 10 microgrammes. Douze couples de saturants et développants ont été utilisés avec divers contaminants. L'effet de contamination a été suivi qualitativement sur le développement de huit éléments.

Les actions conjuguées sur l'atmosphère de la cuve chromatographique et sur la composition du développant peuvent être efficaces lorsque l'on est à la recherche des meilleures conditions chromatographiques de séparation.

L'action sur le saturant présente l'avantage de permettre l'intervention de solvants non miscibles ou non solubles l'un dans l'autre.

Zusammenfassung.

Wir konnten zeigen, daß Zumischungen zu der Atmosphäre in Chromatographie-Gefäßen ein einfaches und wirksames Mittel zur Beeinflussung der Fleckengröße und der Wanderungsgeschwindigkeit darstellen. Diese Wirkung kann die Resultate bei der Auswertung chromatographischer Flecken verbessern, wie an der Bestimmung von Chromat und Wolframat gezeigt werden konnte. Der Analysenfehler ging bei Verwendung von 10 µg von 20% auf 3% zurück. Zwölf Paare von Sättigungs- und Entwicklungsflüssigkeiten wurden mit verschiedenen Zusätzen verwendet. Die Wirkung der Zumischung auf die Chromatogrammentwicklung wurde qualitativ bei acht Elementen verfolgt.

Die gleichzeitige Veränderung der Atmosphäre und der Zusammensetzung der beweglichen Phase kann sich bei der Suche nach geeigneten Versuchsbedingungen für die chromatographische Trennung erfolgreich auswirken.

Die Veränderung der Zusammensetzung des Sättigungsmittels bietet den Vorteil der gegenseitigen Einwirkung miteinander nicht mischbarer oder ineinander nicht löslicher Lösungsmittel.

Summary.

It has been shown that the artificial contamination of the chromatographic cell is a simple and efficient means for learning the dimensions of stains, such as their migration velocities. The effect may affect the determination of chromatographic stains as has been shown in the case of chromate and tungstate. Twelve pairs of saturants and developers have been employed with various contaminants. The effect of the contamination has been followed qualitatively in the development of eight elements.

The conjugated actions on the atmosphere of the chromatographic cell and on the composition of the development may be effective when the object is to discover better chromatographic conditions of separation.

The action on the saturant presents the advantage of allowing the intervention of solvents which are not miscible or not soluble in each other.

Bibliographie.

¹ *A. Lacourt, G. Sommereyns et Collaborateurs*, C. r. acad. sci., Paris **232**, 2426 (1951); *Mikrochem.* **38**, 348 et 444 (1951); *Analyst* **77**, 943 (1952).

² *A. Lacourt, G. Sommereyns et J. Soete*, *Mikrochem.* **38**, 348 (1951).

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule
in Graz.

Zur spektrochemischen Mikroanalyse von Stahl und Eisen.

Von

F. A. Pohl.

(Eingelangt am 8. Januar 1954.)

Die Eigenschaften von Eisen und Stahl sind im wesentlichen durch die Art und Menge der neben dem Eisen vorhandenen Elemente gegeben. Diese werden bei der Analyse bestimmt, während Eisen selbst nur höchst selten durch direkte Bestimmung ermittelt wird. Ein Großteil der Bestimmungen der Legierungselemente, häufig auch ihr Nachweis, wird durch Eisen gestört oder verhindert, so daß es meist vorher abgetrennt werden muß. Die Anforderungen an die Vollständigkeit dieser Trennung werden umso größer, je geringer der Gehalt an den zu bestimmenden Elementen ist. Bei der Spektralanalyse stört Eisen infolge seines großen Linienreichtums, besonders wenn es sich um den Nachweis sehr geringer Beimengungen mit mittleren und kleinen Spektralapparaten handelt.

Häufig liegen zur Analyse solcher Materialien nur sehr geringe Probenmengen vor, die möglichst auf alle metallischen Elemente und bis zu den geringsten Gehalten untersucht werden sollen. Wir standen wiederholt vor der Aufgabe, die Gleichartigkeit der Zusammensetzung einiger Späne mit der eines bestimmten Gegenstandes aus Stahl festzustellen. Oft sollen Werkstücke untersucht werden, ohne daß man sie dabei beschädigt. In einem besonderen Falle sollte durch Untersuchung der Oberfläche einer Einschlagkerbe in einer Stahlschiene eine Aussage über die metallische Zusammensetzung des einschlagenden Splitters zur Klärung eines Unfalles gemacht werden. Für alle derartigen Untersuchungen erscheint die spektralanalytische Bestimmung der Legierungselemente und Verunreinigungen nach mikrochemischer Trennung vom Eisen als geeignetste Methode. Jene ermöglicht die empfindliche Erfassung mehrerer Elemente in einem Arbeitsgang, während die mikrochemische Trennung die Störungen durch Eisen ausschaltet.

Für diese Trennung ist ohne Zweifel eine Ausschüttelung zur Vermeidung fehlerverursachender Oberflächeneffekte am zweckmäßigsten.

Da es sich um relativ große Mengen Eisen handelt, wird von der angewendeten Ausschüttelung neben Spezifität ein möglichst günstiger Verteilungskoeffizient erwartet.

Die Bedingung der raschen Extrahierbarkeit wird von der Äther-Salzsäure-Extraktion nach *Rothe*¹ erfüllt, die auch *Wolfe* und *Fowler*² bei der Stahlanalyse anwendeten, doch ist weder diese Art einer anorganischen Extraktion noch irgend eine bis jetzt bekannte metallorganische Komplexeextraktion spezifisch für Eisen. Wir haben daher versucht, die Äther-Salzsäure-Extraktion mit einer zweiten Ausschüttelung zu kombinieren, und haben nach Überprüfung zahlreicher Möglichkeiten den Weg einer Salzsäure- und Rhodanidextraktion mit Äther als geeignet gefunden.

Die extractive Trennung von Eisen.

Bei der Ätherextraktion aus 6,5-n Salzsäure verteilen sich die Elemente in folgender Weise:

Tabelle 1. Äther-Salzsäure-Extraktion.

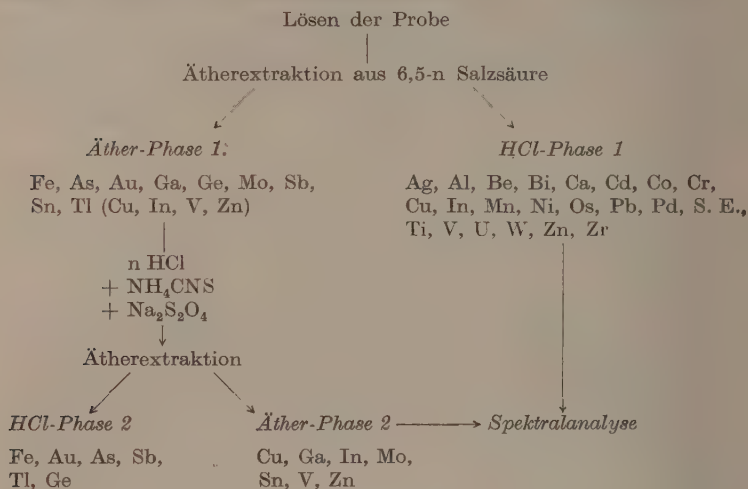
Salzsaure Phase	Ätherische Phase	
nicht extrahiert	wenig extrahiert	gut extrahiert
Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe ²⁺ , In, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, S. E., Ti, V, U, W, Zn, Zr	Cu, Hg, In, V, Zn	As, Au, Fe ³⁺ , Ge, Ga, Mo, Sb, Sn, Tl ³⁺

Demnach gehen die Elemente der dritten Kolonne der Tabelle I gemeinsam mit dem Eisen in die Ätherphase, während die Elemente der zweiten Kolonne zum überwiegenden Teil und die darüber hinaus in der ersten Kolonne genannten vollständig in der Salzsäurephase verbleiben. Von den Elementen in der Ätherphase sind besonders Cu, Mo, Sn, V und Zn von Bedeutung. Die Trennung dieser Elemente sowie des Indiums und Galliums vom Eisen gelingt mit Hilfe der Rhodanextraktion nach einer Reduktion mit Natriumdithionit. Die Rhodan Komplexe von Cu, In, Mo⁵⁺, Ga, Sn, V⁴⁺ und Zn sind mit Äther extrahierbar, während der Fe²⁺-Komplex ätherunlöslich ist. Die Oxydation des Fe²⁺ durch den Luftsauerstoff wird durch einen geringen Überschuß an Natriumdithionit leicht verhindert. Sie macht sich durch die sofort auftretende Rotfärbung des Fe³⁺-Rhodan Komplexes bemerkbar, die nach geringem Zusatz von Dithionit wieder verschwindet. Zu bemerken ist hier allerdings, daß eine Rotfärbung bei reichlichem Vorhandensein von

Molybdän unter den herrschenden Reaktionsbedingungen vom Rhodan-komplex dieses Elementes herrühren kann. In diesem Falle verschwindet die Färbung auf Zusatz von Dithionit nicht.

Der Vorgang der spektrochemischen Mikroanalyse von Stahl und Eisen umfaßt demnach folgende Operationen:

Tabelle 2. Spektrochemische Mikroanalyse von Stahl und Eisen.



Arbeitsvorschrift.

Reagenzien: Salzsäure, konz.

Salzsäure, 1-n

Salzsäure, 6,5-n

Salpetersäure, konz.

Wasserstoffperoxyd, 10%

Ammoniumrhodanid, 20%

Natriumdithionit p. a., fest

Hydroxylamin p. a., fest

Äthyläther p. a.

1 bis 10 mg Späne werden in einem Quarzspitzröhrchen mit 0,5 ml konz. Salzsäure und 2 Tropfen konz. Salpetersäure in Lösung gebracht und hierauf zur Trockne verdampft. Zum Rückstand setzt man 1 ml 6,5-n Salzsäure, 1 Tropfen konz. Salzsäure und einen Tropfen 10%iges Wasserstoffperoxyd, erhitzt auf dem Universalheizkörper⁴ bis zum Sieden und kühlt hierauf im kalten Wasserbad ab.

Nun fügt man 1 ml Äther hinzu, verschließt mit dem Schliffstopfen und schüttelt 1 Minute lang. Nach Trennung der Phasen saugt man die Ätherschicht mittels Saugglocke⁴ und Kapillare in ein zweites Spitzröhrchen. Diese Extraktion wiederholt man noch zweimal mit je 1 ml Äther und saugt stets in das gleiche Spitzröhrchen ab. Der Äther ver-

dampft in der Saugglocke zwischen den einzelnen Extraktionen weitgehend, wenn man inzwischen Luft durchsaugt. Zum Rest der Ätherextrakte fügt man nun einen kleinen Hydroxylaminkristall und 3 Tropfen *n* Salzsäure, schüttelt um und verdampft den Äther am mäßig warmen Wasserbad.

Zum Rückstand der Ätherextrakte setzt man 1 ml *n* Salzsäure und 0,1 ml 20%ige Ammoniumrhodanidlösung zu, ferner in geringen Anteilen festes Natriumdithionit, bis die rote Eisenrhodanfärbung völlig verschwunden ist, sowie einen geringen Überschuß davon. Nun extrahiert man mit 1 ml Äther, saugt die Ätherschicht wie oben beschrieben in ein anderes Spitzröhrchen ab, das 0,5 ml bidestilliertes Wasser enthält, und wiederholt die Extraktion jeweils nach Zusatz von 2 Tropfen Rhodanidlösung und etwas Dithionit noch zweimal mit je 1 ml Äther. Inzwischen läßt man den Äther verdampfen, indem man wie oben Luft durch die Saugglocke saugt, und setzt dies zuletzt bis zum völligen Verdampfen fort.

Den wäßrigen Rückstand spült man quantitativ in das erste Spitzröhrchen zur salzsauren Phase 1, setzt 0,5 ml konz. Salpetersäure zur Zerstörung des Rhodans zu und erhitzt langsam mit Hilfe eines Oberflächenstrahlers von oben bis zur Trockne.

Verluste an Vanadium oder anderen in Tabelle 2 angeführten Metallen treten hierbei nicht ein. Der Rückstand wird nun mit Hilfe einer Kapillarpipette und einigen Tropfen 6,5-*n* Salzsäure auf Kohleelektroden eingetrocknet oder in 0,1 ml Salzsäure gelöst und auf Kohleelektroden im Hochspannungsfunken abgefunkt³. In diesem Falle trägt man für jede Aufnahme 0,02 ml auf die untere Elektrode auf.

Diese Vorschrift ist für die qualitative und halbquantitative Analyse anwendbar. Soll eine exakte quantitative Analyse vorgenommen werden, so empfiehlt es sich, beim Ausschütteln an Stelle von Schliffspitzröhrchen kleine Schütteltrichter anzuwenden, da es infolge des Druckes der Ätherdämpfe nach dem Schütteln kaum gelingt, den Schliffstopfen zu lüften, ohne daß geringe Verluste an Lösung auftreten.

Für die Förderung dieser Arbeit danke ich dem Leiter des Institutes, Prof. Dr. Ing. G. Gorbach.

Zusammenfassung.

Zur spektrochemischen Mikroanalyse werden 1 bis 10 mg Stahlspäne gelöst und das Eisen mit Äthyläther aus 6,5-*n* Salzsäure extrahiert. Die hierbei gemeinsam mit Eisen in die Ätherphase übergehenden Elemente werden nach Reduktion mit Natriumdithionit in Form ihrer Rhodan Komplexe mit Äther extrahiert. Die Elemente Au, As, Sb und Tl können auf diesem Wege nicht vom Eisen getrennt werden. Die Rhodanextrakte werden mit der ursprünglichen salzsauren Phase vereinigt und die darin enthaltenen Elemente gemeinsam im Hochspannungsfunken nach

Feußner spektralanalytisch untersucht. Das Verfahren erfaßt die Elemente Mn, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mo, W, Al, Ti, Sn, Zn und Zr neben anderen von geringerer Bedeutung in der Stahlanalyse.

Summary.

For spectrochemical microanalysis, 1—10 mg of steel turnings are dissolved and the iron extracted with ethyl ether from 6.5 *N* hydrochloric acid. The elements which accompany the iron into the ether phase, after reduction with sodium dithionite, are extracted with ether in the form of their thiocyanate complexes. It is not possible to separate Au, As, Sb, and Tl from iron by this method. The thiocyanate extracts are united with the original hydrochloric phase, and the elements contained in it are studied together in high tension arc spectroanalytically by the *Feußner* procedure. The method can be used for Mn, Cu, Ni, Cr, V, W, Al, Ti, Zn, Sn, and Zr and other elements of little importance in steel analysis.

Résumé.

Pour la micro-analyse spectrochimique on dissout de 1 à 10 mg de limaille d'acier et le fer est extrait avec l'éther à partir d'une solution chlorhydrique 6,5 M. Les éléments qui sont passés avec le fer dans la phase étherée sont, après réduction, avec le dithionite de sodium, extraits par l'éther sous forme de leurs complexes thiocyanés. Les éléments Au, As, Sb, Tl ne peuvent pas être séparés du fer par ce procédé. Les extraits thiocyanés sont réunis à la phase chlorhydrique initiale et l'on en recherche les éléments contenus spectrographiquement dans le spectre d'étincelle de haute tension d'après *Feußner*. Le procédé englobe les éléments Mn, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mo, W, Al, Ti, Sn, Zn et Zr, à côté d'autres d'intérêt plus faible dans l'analyse de l'acier.

Literatur.

- ¹ J. W. Rothe, Stahl und Eisen **12**, 1052 (1892).
- ² R. A. Wolfe und R. G. Fowler, J. Opt. Soc. Amer. **35**, 86 (1945).
- ³ F. A. Pohl, Z. analyt. Chem. **139**, 241 (1953).
- ⁴ G. Gorbach, Mikrochemisches Praktikum. Graz: Selbstverlag. 1949.

University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

Photometric Determination of Traces of Germanium After Carbon Tetrachloride Extraction.

By

Wm. A. Schneider, Jr., and E. B. Sandell.

With 1 Figure.

(Received November 18, 1953.)

*Vanossi*¹ appears to have been the first to make analytical use of the solubility of germanium tetrachloride in carbon tetrachloride in a procedure for the detection of germanium. Extraction of germanium tetrachloride by carbon tetrachloride from strong hydrochloric acid solution (e. g., 9-M) has been suggested as a method for the isolation of traces of germanium². The extraction procedure was used by *Newcombe et al.*³ following distillation of germanium tetrachloride and preparatory to the determination of small amounts of germanium with oxidized hematoxylin as photometric reagent. *Fischer* and *Harre* have applied the carbon tetrachloride extraction in a qualitative scheme for the detection of germanium with hydrogen sulfide or phenylfluorone⁴. The same authors have lately determined the distribution coefficients of various metal chlorides between hydrochloric acid solution and carbon tetrachloride, chloroform, and benzene; they show that only germanium and arsenic (III) are extracted to a large extent.⁵

Our object in the present work was to test the general applicability of the carbon tetrachloride extraction for the direct separation of traces of germanium preparatory to photometric determination. Phenylfluorone was chosen as the most suitable colorimetric reagent. It is somewhat more sensitive than the oxidized hematoxylin reagent and has the additional advantage of not requiring the use of a buffered solution. Since it gives no coloration with silica (traces of which are introduced from the glassware), it is much superior to molybdate-reducing agent.

The proposed method provides a very simple determination of germanium in silicate rocks and minerals with better than spectrographic sensitivity.

Extractability of Germanium Tetrachloride.

The extraction coefficient $[\text{GeCl}_4]_{\text{CCl}_4} / \Sigma[\text{Ge}]_{\text{H}_2\text{O}}$ (in which $\Sigma[\text{Ge}]_{\text{H}_2\text{O}}$ represents the total germanium concentration given by the sum of GeO_2 , germanic acid, GeCl_4 and any other species in the aqueous phase)] was determined as follows. A hydrochloric acid solution of GeO_2 in known concentration (1 to 25 p. p. m. Ge) was shaken mechanically for 15 minutes with reagent-grade carbon tetrachloride. The germanium content of an aliquot of the aqueous phase was determined photometrically as

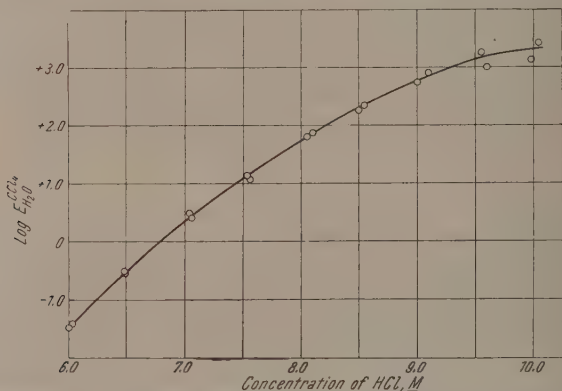


Fig. 1. Extractability of germanium tetrachloride by carbon tetrachloride at 25° as a function of the hydrochloric acid concentration in the aqueous phase. $E_{\text{CCl}_4}^{\text{H}_2\text{O}}$ is the extraction coefficient of germanium tetrachloride ($[\text{GeCl}_4]_{\text{CCl}_4} / \Sigma[\text{Ge}]_{\text{H}_2\text{O}}$).

described in the general procedure below. The germanium content of the carbon tetrachloride phase was usually found by difference; in some experiments both were analyzed with satisfactory recovery of total germanium. Precautions were taken to prevent volatilization losses of germanium tetrachloride. The fifteen-minute shaking time was ample for attainment of equilibrium; separate experiments showed that the same results were obtained by shaking for 1 minute as by shaking for 20 minutes. The acid concentration of the aqueous solution was obtained by titration with base.

The extraction coefficients for the range from 6- to 10-M hydrochloric acid are plotted in Fig. 1; the values vary from 0.03 to 1000. Because of the high and variable electrolyte concentration it is difficult to interpret the curve. Although the shift in the equilibrium from GeO_2 to GeCl_4 in the aqueous phase with increasing concentration of hydrochloric acid is doubtless of primary importance in determining the extraction coefficient, other factors, such as the salting out of GeO_2 and GeCl_4 , must play a role. For analytical purposes, extraction from 8- to 9-M hydrochloric

acid will usually be the most advantageous (extraction coefficient 50 to 500 approximately). The extraction coefficient appears to be independent of the original germanium concentration. For the low concentrations of germanium encountered in trace analysis, equilibrium is attained rapidly, in 1 or 2 minutes of shaking, whether germanium is present originally in water or carbon tetrachloride solution.

Extraction and Determination of Germanium in Presence of Other Elements.

Chuley⁸ reported that Ga, Ti, Sn (II), As (III and V), Sb (III), Bi, Mo (VI), and Fe (III) interfere in the photometric determination of germanium with phenylfluorone by giving a coloration. In addition, we have found Nb, Ta, Zr, and W (VI) to give colored products with the reagent. Of all these elements, only As (III) is extracted in large amounts by carbon tetrachloride from strong hydrochloric acid solution. The following elements gave negative tests when their 9-M hydrochloric acid solutions were extracted with carbon tetrachloride, the latter shaken with water, and the aqueous solution treated with phenylfluorone according to the procedure outlined below: Ga, 2 mg; Ti (IV), 75 mg; Zr, 10 mg; Sn (IV), 50 mg; Nb (V), 1 mg; As (III), 10 mg; Sb (III), 60 mg; Bi, 50 mg; Mo (VI), 50 mg; W (VI), 10 mg; Fe (III), 100 mg. It is to be noted that arsenic does not interfere under the conditions specified. Vanadium as vanadate liberates free chlorine in the strong hydrochloric acid medium, which reacts with the reagent. This difficulty is easily avoided by the addition of a slight excess of ferrous sulfate before the carbon tetrachloride extraction. Nitrate also oxidizes the reagent and should be absent.

Table I. Determination of Germanium after Carbon Tetrachloride Extraction (1.00 μ g Ge taken in each determination).

Addition mg	Ge Found μ g
none	0.94, 0.90, 0.98, 0.95, 1.00, 0.90*
80 Al ⁺³	0.98
11 Fe ⁺³	0.97
100 Fe ⁺³	0.94
40 Mg ⁺²	0.94
70 Ca ⁺²	0.94
10 F ⁻	0.94
10 As(III)	0.91

* In a determination with 5.0 μ g Ge taken, 4.6 μ g was found.

Table I shows that the proposed procedure affords satisfactory recoveries of microgram quantities of germanium in the presence of the common elements. The procedure can be applied to silicate rocks as demonstrated by the results obtained on a diabase (Table II). The present results

confirm earlier findings that silicates can be decomposed with hydrofluoric-nitric-sulfuric acid without loss of germanium. Moreover, small amounts of chloride (as much as 0.05% Cl) do not cause loss of germanium⁷.

Table II. Determination of Germanium in Diabase*.

Ge Present, p. p. m.**	2.8	4.4	7.4	11.4	21.4
Ge Found, p. p. m.	2.8	4.0	6.2	11.0	21.0***

* Percentage composition: SiO₂ 52.7, Al₂O₃ 14.5, Fe₂O₃ 7.4, FeO 5.6, MgO 3.7, CaO 8.0, Na₂O 3.2, K₂O 1.1, TiO₂ 1.8, P₂O₅ 0.25, MnO 0.24.

** The sum of Ge originally present (1.4 p. p. m.) and Ge added. The figure 1.4 p. p. m. is based on the values 1.3 and 1.55 p. p. m. obtained by the present method and 1.4 p. p. m. obtained by the molybdenum blue method after isolation of germanium tetrachloride by distillation.

*** $\frac{1}{3}$ aliquot instead of $\frac{5}{6}$ aliquot as in the others.

The *Cluley* phenylfluorone procedure for the determination of isolated germanium has been modified by decreasing the concentrations of both phenylfluorone and hydrochloric acid. More accurate results are then obtained with very small amounts of germanium because the smaller excess of reagent absorbs less light.

Special Solutions.

Phenylfluorone (2,3,7-trihydroxy-9-phenyl-6-fluorone). Dissolve 50 mg of pure reagent in 40 ml of concentrated hydrochloric acid and dilute with pure alcohol to 250 ml. The solution may be kept for a few weeks without deterioration.

Gum arabic. Dissolve 1 g in 200 ml of hot water and filter the solution. Discard when mold growth appears.

Standard germanium solution, 10 μ g Ge per ml. Obtain this solution by diluting a 0.0100% Ge stock solution prepared by dissolving pure GeO₂ (GeO₂/Ge = 1.44) in a minimum volume of 0.1-M sodium hydroxide and acidifying with hydrochloric acid.

General Procedure.

The solution to be extracted may conveniently have a volume of 20–25 ml and contain 0.5 to 10 μ g Ge. It should be at least 8-M (preferably 9-M) in hydrochloric acid (cf. Fig. 1). Oxidizing agents liberating chlorine must be absent or prevented from interfering by addition of excess ferrous sulfate. Keep the solution cool (preferably below 20°C) to prevent loss of germanium tetrachloride by volatilization.

Shake the solution vigorously for 2 minutes in a separatory funnel with 10 to 15 ml of reagent-grade carbon tetrachloride. A mechanical shaker is convenient for this operation. Run the carbon tetrachloride layer into another separatory funnel. If judged necessary for the degree

of recovery required (Fig. 1), extract with a second portion of carbon tetrachloride. To remove any entrained droplets of aqueous solution, shake the carbon tetrachloride extract with 3 to 5 ml of 9-M or stronger hydrochloric acid and discard the latter.

Shake the carbon tetrachloride extract vigorously with exactly 6 ml of water (or a correspondingly larger volume if Ge exceeds $5\text{ }\mu\text{g}$) for 2 minutes. Allow the phases to separate and transfer a 5-ml aliquot of the aqueous solution to a 10-ml volumetric flask. Add 1 ml of gum arabic solution and exactly 3 ml of phenylfluorone solution. Dilute to the mark and mix. Allow to stand for 1 hour if the room temperature is 25° or below. If the room temperature is above 25° , place the flask in a 20° bath for 30 minutes and then allow to stand at room temperature for 30 minutes. Obtain the transmittance of the solution at $510\text{ m}\mu$ (or with a filter having maximum transmission near this wave length) against a reagent blank. Establish the standard curve by taking, for example, 0, 1, 2, 3, 4, $5\text{ }\mu\text{g}$ Ge (or more as required), treating with gum arabic and phenylfluorone, and allowing to stand as described.

Procedure for Silicate Rocks.

Transfer 0.5 g of finely ground silicate rock or mineral, which is decomposable with hydrofluoric acid, to a platinum dish and add 3 ml of 1 : 1 sulfuric acid, 0.5 ml of concentrated nitric acid, and 5 ml of hydrofluoric acid. Mix and evaporate to fumes of sulfuric acid. Cool, add 2 or 3 ml of water, mix, and again evaporate to fumes; avoid prolonged or strong fuming. Repeat the addition of water and evaporation. Add 5 ml of water and heat near the boiling point for a few minutes to disintegrate the residue. Cool and transfer the mixture to a separatory funnel and complete the transfer with 5 ml of concentrated hydrochloric acid. Stopper the funnel and allow to stand with occasional shaking until the solid material has dissolved, or for one-half hour if it does not all dissolve. Calcium sulfate will remain undissolved if the sample is high in calcium, but this will do no harm.

Add 10 ml of concentrated hydrochloric acid to increase the acidity of the solution to about 9-M. Mix and cool below 25° if necessary. Extract germanium with 10 ml of carbon tetrachloride and continue as in the general procedure above. Run a blank on the reagents through the entire procedure.

Summary.

A generally applicable method for the determination of traces of germanium is presented, which involves extraction of germanium tetrachloride from 9-M hydrochloric acid solution, transfer of germanium to aqueous solution by shaking the carbon tetrachloride with water, and

final photometric determination with phenylfluorone. This method provides a simple way of determining germanium in silicate rocks; the lower limit is 0.1 or 0.2 p. p. m. with a 0.5-g sample.

Zusammenfassung.

Ein allgemein anwendbares Verfahren für die Bestimmung von Germaniumspuren wird beschrieben, das eine einfache Bestimmung in Silikatgestein ermöglicht. Das Tetrachlorid wird mit Tetrachlorkohlenstoff aus 9-m salzsaurer Lösung extrahiert, in wäßrige Lösung zurückgeführt und mit Phenylfluoron photometrisch gemessen. Das Verfahren eignet sich noch zur Bestimmung von 0,05 bis 0,1 μ g Germanium in Proben von 0,5 g.

Résumé.

On présente une méthode généralement applicable au dosage des traces de germanium qui met en jeu l'extraction du tétrachlorure de germanium à partir d'une solution d'acide chlorhydrique 9 M, le passage du germanium en solution aqueuse par agitation du tétrachlorure de carbone avec l'eau et finalement le dosage colorimétrique avec la phénylfluorone. Cette méthode procure un moyen simple du dosage du germanium dans les roches silicatées. Pour une prise d'essai de 0,5 g, la limite inférieure va de 0,1 à 0,2 p. p. m.

Literatur.

- ¹ R. Vanossi, *Anales soc. cient. Argentina* **139**, 29 (1945).
- ² E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 2nd ed., p. 334. New York: Interscience Publ. 1950.
- ³ H. Newcombe, W. A. E. McBryde, J. Bartlett and F. E. Beamish, *Analyt. Chemistry* **23**, 1023 (1951).
- ⁴ W. Biltz und W. Fischer, *Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe*, 11th edn., p. 167. Leipzig. 1952.
- ⁵ W. Fischer and W. Harre, private communication, 1953; cf. Fischer and Harre, *Angew. Chem.* **64**, 600 (1952).
- ⁶ H. J. Chuley, *Analyst* **76**, 523 (1951).
- ⁷ A.-G. Hybbinette and E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **14**, 715 (1942).

Aus dem Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, und dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Über eine fluorometrische Bestimmung kleiner Mengen von Gallium.

Von

L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Januar 1954.)

I. Grundsätzliches.

Das Gallium gehört zu jenen Elementen, die wohl weit verbreitet sind, aber zumeist nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen. Das durchschnittliche Verhältnis Ga:Al ist in irdischen Pegmatitmineralien und Greisen nach *Goldschmidt*¹ 1:4000 bis 1:8000. Geochemisch ist das Gallium mit dem gleichfalls dreiwertigen Aluminium durch die große Ähnlichkeit der Ionenradien (Ga 0,62 Å, Al 0,57 Å) und Gitterkonstanten (Ga_2O_3 5,32 Å, Al_2O_3 5,13 Å) derart verwandt, daß es in alle Mineralien des Aluminiums eintritt.

Für den qualitativen Nachweis kleiner Mengen Gallium fand der eine von uns* eine Methode, die auf der gelbgrünen Fluoreszenz des in Chloroform aufgelösten Galliumcupferronat-Morin-Komplexes bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht beruht**.

Wir arbeiteten diesen Nachweis zu einer quantitativen fluorometrischen Bestimmungsmethode von Gallium aus. Sie ergibt bis zu einer Konzentration von 6 µg Gallium pro 6 ml Chloroform (Meßvolumen) sehr gute Testwerte. Die Bestimmungen erfolgten mittels einer Eichkurve, die mit Galliumstandardlösungen aufgestellt worden war. Für die Messungen der Emissionsintensitäten bedienten wir uns eines Fluorometers der Firma Kipp en Zonen, Delft, Holland.

In letzter Zeit entwickelten wir weiters einen Analysengang für eine Bestimmung des Galliumgehaltes von Erdölwässern, Mineralien und

* F. Feigl und V. Gentil, unveröffentlichte Studien.

** Es ist möglich, daß es sich dabei um einen gemischten Komplex zwischen Gallium, Cupferron und Morin handelt.

Meteoriten. Zur Überprüfung dienten Testlösungen mit Fremdsubstanzen, die gegenüber dem Gallium die 10- bis 10000fachen Mengen an Be, Zn, Al, Fe, Ti, Zr, V, Mo, W, U, Au enthielten. Es lassen sich mit unserer mikroanalytischen Methodik Werte für eine Galliumbestimmung neben einer mehrere millionenmal größeren Kochsalzmenge und einer bis mehr als tausendmal größeren Eisen- bzw. Aluminiummenge mit einer Annäherung von -6 bis -8% erhalten.

II. Vorversuche mittels einer Gallium-Standardlösung.

Lösungen und Reagenzien.

Gallium-Standardlösung: 0,0500 g reinstes metallisches Gallium wurden auf dem Wasserbad in 50 ml 3-n Salzsäure p. a. gelöst und 1 ml davon mit 3-n Salzsäure p. a. auf 100 ml aufgefüllt: $1 \text{ ml} \equiv 10 \mu\text{g}$ Gallium.

Cupferronlösung: 6%ige wäßrige Lösung von Cupferron (E. Merck, p. a.)².

Morinlösung: 0,2%ige methanolische Lösung von Morin (Th. Schuchardt, p. a.)³.

Salzsäure: Konzentrierte Salzsäure p. a. der Dichte 1,19 (Ebenseer Solvay-Werke, Hallein).

Chloroform: Käufliches Chloroform (Österreichische Heilmittelwerke-A. G., Wien) wurde zweimal destilliert.

Experimentelles.

Als Vorversuch sollte das Optimum der Emissionsintensität durch Änderung der Cupferron- und Morinkonzentrationen sowie des p_{H} -Wertes festgestellt werden. Ferner sollte der quantitative Verlauf der Fällung des Galliums mit Cupferron und Morin sowie die totale Ausschüttelbarkeit mit Chloroform überprüft werden.

Je 1 ml Gallium-Standardlösung, enthaltend $10 \mu\text{g}$ Gallium, wurde mit 1 ml 2-n Salzsäure, 2 ml dest. Wasser und mit Cupferron- und Morinlösung in variabler Tropfenanzahl versetzt. Hierauf wurde mit 6 ml Chloroform ausgeschüttelt und nach einer genau einzuhaltenden Zeit die Fluoreszenzintensität im Fluorometer gemessen.

Um den Einfluß des p_{H} -Wertes festzustellen, wurden zu je 1 ml Gallium-Standardlösung wechselnde Mengen von 2-n Salzsäure hinzugefügt und die Lösung mit dest. Wasser stets auf 4 ml Volumen aufgefüllt. Der jeweilige p_{H} -Wert wurde am bequemsten mit einem automatisch-elektrischen Titriergerät (Autotitrator der Fa. Beckman) gemessen. Nach Zugabe von 10 Tropfen Cupferron- und 2 Tropfen Morinlösung wurde wie oben beschrieben weiter verfahren.

Für die Überprüfung des quantitativen Verlaufes der Fällung und folgenden Ausschüttelung mit Chloroform wurde die den Galliumkomplex

enthaltende Chloroformschichte in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit Cupferron- und Morinlösung unter Zugabe von 1 ml 2-n Salzsäure versetzt. Anschließend schüttelten wir wieder mit 6 ml Chloroform aus und maßen im Fluorometer.

Das Fluorometer von Kipp und Zonen (Abb. 1) ist zur Aufnahme von Reagensgläsern mit einem Durchmesser von 16 mm eingerichtet und

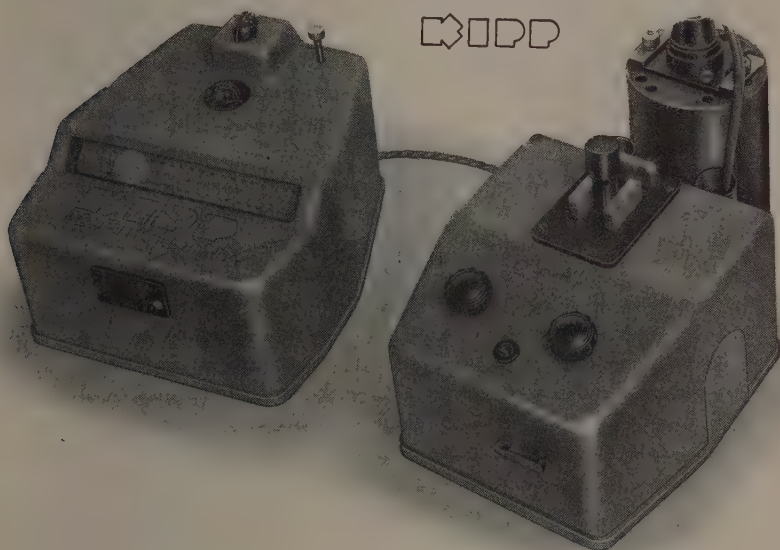


Abb. 1.

kann an ein Wechselstromnetz angeschlossen werden. Als Meßmethode wird die Direktanzeige am Galvanometer angewendet, wobei ein Galvanometerausschlag von einem Skalenteil $3 \cdot 10^{-10}$ A entspricht.

Ergebnisse.

Galliumlösungen bilden mit Cupferron und Morin bei Anwesenheit von Salzsäure einen gelblichweißen Niederschlag, der sich in Chloroform ausschütteln läßt, wobei eine gelbgrüne Fluoreszenz auftritt (Emissionsbanden bei 490 bis 580 m μ). Das Optimum der Emissionsintensität wurde bei Einhaltung einer 1-n Säure-Endkonzentration und Zusatz von 10 Tropfen Cupferron- und 2 Tropfen Morinlösung (1 Tropfen = 0,07 ml) gefunden. Ferner konnte nach Abtrennung der Chloroformschicht in der

wäßrigen Phase bei Zugabe von Cupferron- und Morinlösung keine Galliumfällung, sowie bei folgender Ausschüttelung in Chloroform keine

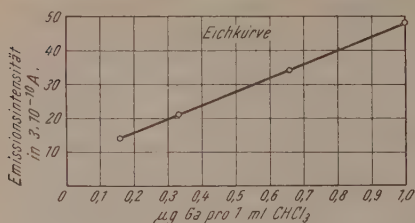


Abb. 2.

Fluoreszenz mehr festgestellt werden, womit der quantitative Verlauf der Reaktion erwiesen ist.

Die Lichtemission einer fluoreszierenden Flüssigkeit ist unter bestimmten Umständen eine Funktion der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes und kann daher für Analysen

zugrunde gelegt werden. Für die folgenden quantitativen Bestimmungen war es daher notwendig, eine Eichkurve mit Gallium-Standardlösungen aufzustellen (Abb. 2).

III. Bestimmung des Galliumgehaltes in Testlösungen.

Testlösungsgemisch.

Tabelle 1.

Verwendete Menge des Elementes in mg	Element	Angewandte Verbindung
0,1	Ga	GaCl_3
1000,6	Al	AlCl_3
500,3	Fe	FeCl_3
502,9	Zn	ZnCl_2
49,92	U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
20,0	Be	BeSO_4
20,3	Ti	$\text{K}_2[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]$
20,0	Zr	ZrOCl_2
10,0	W	Ammoniumwolframat
10,0	V	Ammoniummetavanadat
10,0	Mo	Ammoniummolybdat
1,0	Au	AuCl_3

Die Auflösung der Salze erfolgte in dest. Wasser unter Zugabe von 200 ml konz. Salzsäure p. a. in einem 1000-ml-Meßkolben.

Experimentelles (Arbeitsvorschrift).

Eine gemessene Menge der Testlösung wird zur Reduktion des dreiwertigen Eisens durch einen Silberreduktor langsam tropfenweise durchfließen gelassen. Hierauf wird soviel konz. Salzsäure zugefügt, bis eine 6-n salzsaure Lösung entstanden ist, wovon man sich durch Titration einer kleinen Probe überzeugt. Zum Zweck der bleibenden Reduktion

fügt man anschließend etwa 8 ml ungefähr gesättigter Titan(III)-chloridlösung⁴ hinzu. Man läßt über Nacht stehen und extrahiert hierauf in einem Extraktor mit 250 ml frisch destilliertem und mit 6-n Salzsäure ausgeschütteltem Äther⁵ ungefähr 6 Stunden lang. Die ätherische Phase wird abgetrennt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 3-n Salzsäure aufgenommen. Zur neuerlichen Reduktion wird etwas KH_2PO_2 hinzugefügt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und mit 2 ml 3-n Salzsäure aufgenommen. Je 1 ml Flüssigkeit wird mit 1 ml 2-n Salzsäure und mit 2 ml dest. Wasser versetzt (2 Parallelbestimmungen). Dann werden 10 Tropfen Cupferron- und 2 Tropfen Morinlösung hinzugefügt und eine bestimmte, stets gleiche Zeitspanne lang geschüttelt. Hierauf schüttelt man mit 6 ml Chloroform aus und mißt nach einer genau einzuhaltenden Zeit, z. B. drei Minuten, im Fluorometer die Fluoreszenz. Der Emissionswert dieser mit UV-Licht bestrahlten Lösung wird mit Lösungen bekannten Gehaltes verglichen.

Ergebnisse.

Gallium wurde als Spurenelement bisher meistens auf spektralanalytischem Weg zu bestimmen versucht. Die Genauigkeit solcher Bestimmungen war für unsere Zwecke zu gering. Unser mit Hilfe von Modellversuchen erprobter Analysengang gestattet, 1 bis $6\text{ }\mu\text{g}$ Gallium auf etwa -6 bis -8% genau innerhalb von 24 Arbeitsstunden zu bestimmen (Tabelle 2). Wir konnten außerdem in Übereinstimmung mit Young⁶ nachweisen, daß Beryllium beim Ausäthern unter den angegebenen Bedingungen nicht in den ätherischen Auszug übergeht. Ebenso tritt keine Störung durch die übrigen Ionen des von uns angewandten Testlösungsgemisches bei der fluorometrischen Endbestimmung des Galliums auf, wenn vorher die Äthertrennung zur Anreicherung des Galliums angewendet wird.

Besonders sei darauf hingewiesen, daß alle Glashähne, die mit dem Äther in Berührung kommen, wegen der UV-Fluoreszenz der Fette völlig fettfrei sein müssen.

Tabelle 2.

Angewendete ml des Testlösungsgemisches	Gallium angewendet in μg	Gallium gefunden in μg	Differenz in μg
10	1,00	0,9 ₂	— 0,0 ₈
10	1,00	0,9 ₄	— 0,0 ₆
20	2,00	1,8 ₅	— 0,1 ₅
20	2,00	1,8 ₈	— 0,1 ₂
30	3,00	2,7 ₆	— 0,2 ₄
30	3,00	2,7 ₉	— 0,2 ₁
40	4,00	3,7 ₇	— 0,2 ₃
40	4,00	3,8 ₁	— 0,1 ₉

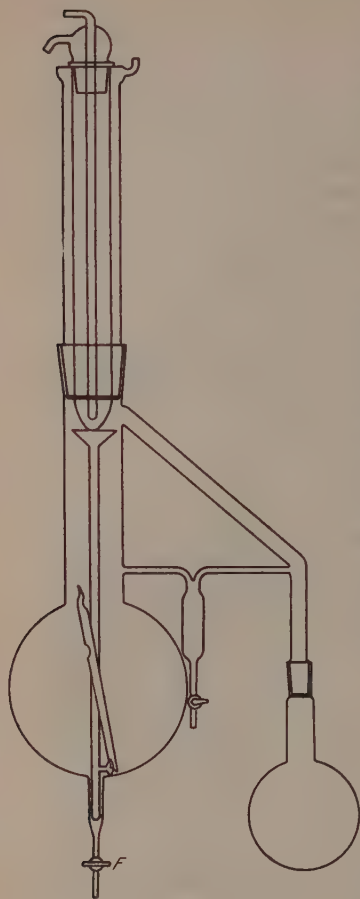


Abb. 3.

peroxydfreiem, mit 6-n Salzsäure gesättigtem Äther ungefähr 16 Stunden lang. Die ätherische Phase wird abgetrennt, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand mit Schwefelsäure und Perhydrol abgeraucht. Man nimmt mit 3-n Salzsäure auf und fügt zur neuerlichen Reduktion etwa 0,1g KH_2PO_2 hinzu. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft und mit 2 ml 3-n Salzsäure aufgenommen. Je 1 ml Flüssigkeit wird nun, wie auf S. 273 beschrieben, weiter analysiert.

Der Galliumgehalt zweier Sondenwässer des Wiener Beckens ist in Tabelle 3 veröffentlicht.

* Auf das Eindampfen kann auch verzichtet werden.

Genauere Resultate werden erzielt, wenn man einen mittleren Minuswert von 7% einrechnet, d. h. die Analysenwerte mit einem Faktor von 1,07₅ multipliziert.

IV. Bestimmung des Galliumgehaltes in Sondenwässern des Wiener Beckens.

Das salzsauer gemachte Sondenwasser wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, längere Zeit stehen gelassen und die Filtration wiederholt. Hierauf werden 2 l davon auf die Hälfte eingedampft* und dann soviel Salzsäure zugegeben, bis eine etwa 6-n salzsaure Lösung entstanden ist. Die Lösung wird zur Reduktion des dreiwertigen Eisens durch einen Silberreduktor langsam tropfenweise durchfließen gelassen und anschließend mit 16 ml konz. Titan(III)-chloridlösung zum Zweck bleibender Reduktion versetzt.

Tabelle 3.

Sondenfeld	Horizont	Galliumgehalt in $\mu\text{g/l}$ Sonden- wasser
Göting	8. Sarmat	2,35
Göting	11. Sarmat	1,90

Man läßt über Nacht stehen und extrahiert hierauf in einem 2-l-Extraktor (Abb. 3) mit etwa $\frac{3}{4}$ l frisch destilliertem,

Andere (zeitlich frühere) Untersuchungen nach der Ausätherungsmethodik mit mikrogravimetrischer Endbestimmung als Galliumoxinat hatten ergeben: 8. Sarmathorizont: 2,0 $\mu\text{g/l}$; 11. Sarmathorizont: 2,1 $\mu\text{g/l}$. Allerdings waren nicht die Sonden, sondern nur die Horizonte identisch.

V. Bestimmung des Galliumgehaltes in einem Bauxit.

2 g des feinst pulverisierten Bauxits werden in einem hohen Becherglas mit 25 ml konz. Schwefelsäure, 10 ml konz. Salzsäure, 10 ml konz. Salpetersäure und 25 ml Wasser versetzt. Man erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, und setzt dies 30 Minuten auf dem Sandbad fort. Nach dem Erkalten nimmt man mit 100 ml dest. Wasser auf, erwärmt eine Stunde auf 60° und läßt absitzen. Dann filtriert man in einen 250-ml-Meßkolben und wäscht ausreichend mit warmem Wasser nach. Das Filter mit dem Eindampfrückstand wird in einem Platintiegel verascht und der Glührückstand mit der etwa zehnfachen Menge pulverisiertem Kaliumpyrosulfat zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Schmelze erwärmt man mit 8 ml 9-n Schwefelsäure und 40 ml dest. Wasser, ohne zu kochen. Nach Entnahme und Abspülen des Tiegels filtriert man in den 250-ml-Meßkolben zur Hauptlösung. Nach Auswaschen des Filters füllt man zur Marke auf und mischt durch.

Von dieser Lösung entnimmt man 10 ml und bestimmt darin das Gallium nach dem Analysengang, wie auf S. 273 beschrieben.

Analysenergebnis: Ga 0,003%
 Al_2O_3 49,9%
 Fe_2O_3 17,7%

VI. Galliumbestimmung in einem Eisenmeteoriten.

2 g des Eisenmeteoriten von Mount Joy*, Sandia Mountains, Central Missouri, wurden in konz. Salzsäure und Perhydrol auf dem Wasserbad gelöst. Die Lösung wurde in einem Meßkolben mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Davon wurden 50 ml für die Galliumbestimmung nach unserem Analysengang verwendet**.

Die gefundenen Galliumwerte zeigten gute Übereinstimmung mit den von Dr. H. Schroll spektralanalytisch gefundenen Werten: Galliumgehalt > 0,01%. Wir fanden 0,011% Gallium.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung der in Mineralien, Wässern und Eisenmeteoriten enthaltenen Galliumspuren beschrieben. Das

* Das Meteoritenmaterial wurde uns in liebenswürdiger Weise vom Direktor des Wiener Naturhistorischen Museums Herrn Dr. R. Schiener überlassen.

** Mitbearbeitet von Herrn H. Titze.

Gallium wird durch Messung der Fluoreszenzintensität des in Chloroform aufgelösten Galliumcupferronat-Morin-Komplexes bestimmt. Die Ausschaltung eines großen Überschusses von Fremdionen erfolgt durch Ausätherung des Galliums aus salzsaurer Lösung.

Diese Analysenmethode ermöglicht es, 1 bis 6 μg Gallium in einem Meßvolumen von 6 ml Chloroform mit dem lichtelektrischen Fluorometer von Kipp en Zonen auf -6 bis -8% genau zu bestimmen, so daß gegebenenfalls ein mittlerer Korrekturfaktor 1,07₅ angewendet werden kann.

Summary.

A method is described for the determination of traces of gallium contained in minerals, waters, and iron meteorites. The gallium is determined by measuring the fluorescence intensity of the chloroform solution of the gallium cupferronate-morin-complex. A large excess of foreign ions can be removed by ether extraction of the gallium from hydrochloric acid solution.

This method makes it possible to determine accurately 1–6 μg of gallium in a volume of 6 ml of chloroform with the photoelectric Kipp fluorometer in ranges of -6 to -8% , so that if necessary, a mean correction factor 1.075 can be applied.

Résumé.

On décrit une méthode pour le dosage de traces de gallium contenu dans les minéraux, les eaux minérales et les météorites ferrugineux. Le gallium est dosé par mesure de l'intensité de la fluorescence du complexe morin-cupferronate de gallium dissous dans le chloroforme. L'élimination d'un grand excès d'ions étrangers se produit par extraction à l'éther du gallium à partir de la solution chlorhydrique. Cette méthode d'analyse permet de doser 1 à 6 μg de gallium dans un volume mesuré de 6 ml de chloroforme avec le fluorimètre de Kipp en Zonen avec une précision de -6 à -8% , de sorte que, le cas échéant, un facteur de correction moyen de 1.075 peut être employé.

Literatur.

¹ V. M. Goldschmidt, Geologiska Förening. Stockholm Förhandl. **56**, 385 (1934).

² L. Moser und A. Brukl, Mh. Chem. **51**, 325 (1929).

³ E. Bishop, Analyt. Chim. Acta **4**, 6 (1950).

⁴ S. Lacroix, Analyt. Chim. Acta **2**, 167 (1948).

⁵ E. H. Swift, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2375 (1924).

⁶ R. S. Young, J. Chem. Education **26**, 357 (1949).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

The Society for Analytical Chemistry.

(Formerly the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.)

The Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists has provided abstracts of the literature on analytical chemistry for readers of "The Analyst" ever since the journal was first published in 1876. For the last four years these abstracts were prepared by the Bureau of Abstracts and supplied to members of the Society and to subscribers to "The Analyst" under the title "British Abstracts C". The Bureau of Abstracts will cease to exist at the end of 1953, and British Abstracts will not appear in their present form thereafter.

In these circumstances, the Council of the Society has decided to resume publication of abstracts of analytical literature. "British Abstracts C" will be replaced in the new year by a new publication to be called "Analytical Abstracts". This will be edited by Norman Evers, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C., and published by W. Heffer & Sons Ltd. for the Society, and it will cover the whole range of analytical literature in the same way as did "British Abstracts C". It is expected that it will be possible to extend its usefulness to readers as time passes.

"Analytical Abstracts" will appear each month bound separately from "The Analyst" and in a format similar to that of the abstracts included in "The Analyst" prior to 1950. The two journals, "The Analyst" and "Analytical Abstracts" will be available in 1954 to members of the Society and to subscribers on the same terms as obtained for "The Analyst" and "British Abstracts C" in 1953, or sold separately at 50s. per annum, including the index, or at 60s. per annum, printed on one side only, without the index.

Special arrangements are being made for members of kindred societies to obtain "Analytical Abstracts".

At an Extraordinary General Meeting of the Society, held in London on December 17th, 1953, the name of the Society was changed to "*The Society for Analytical Chemistry*".

The Society of Public Analysts was founded at a meeting held on August 7th, 1874. Membership was then restricted to practising public analysts and their assistants, but in course of time analytical chemists other than public analysts were also admitted as members. When, on August 7th, 1907, the Society was incorporated, its extended membership was recognised by the adoption of the title "The Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists".

Even then there were doubts about the suitability of this title, and today the Society has far outgrown its original purpose of looking after the professional needs of the public analysts. The continued growth of the Society and the varied interests of its members have convinced the Council that its functions in the matter of the professional needs of analysts would be very much better discharged by the newly formed "Association of Public Analysts" and the Royal Institute of Chemistry. The new professional association is receiving the full support of our Society, and financial and other help has been extended to them.

The spirit of the Society has not changed, but there is no doubt that the quarters into which its interest has been directed have been altered. The developments in analytical chemistry have been so vast and striking in this period that the Society has had to grow in order to accommodate them. The inevitable feeling of regret at losing the words "Public Analysts" from the title of the Society after so many years will be softened by the knowledge that the public analysts themselves will still be with us. Whilst the Society's interest extends over the whole range of natural and manufactured products, there will still be the same platform for the discussion of investigations into the composition of food and drugs.

The Council has for some time past considered the needs of young chemists and, with the object of encouraging them, a class of Junior Membership has been instituted for chemists aged between 18 and 27 years. Junior Members will pay a considerably reduced subscription and no entrance fee, and will receive "The Analyst". It is hoped that they will attend meetings.

There is every intention that the character of "The Analyst" and of the ordinary meetings of the Society will be maintained unchanged. The Society for Analytical Chemistry will continue in the tradition, established in 1874 and upheld ever since then, of encouraging, assisting and extending the knowledge and study of all questions relating to the analysis, nature and composition of natural and manufactured materials generally.

A Joint Meeting of the *Society for Analytical Chemistry* and the *Royal Institute of Chemistry* was held at 6 p. m. on Wednesday, January 20th, 1954, in the Lecture Theatre of the Institution of Electrical Engineers, Savoy Place, Victoria Embankment, London, W. C. 2. The Chair was taken by Sir *Harry Jephcott*, M. Sc., Ph. C., F. R. I. C., President of the Royal Institute of Chemistry, and the meeting was very well attended.

A Report on "*The Determination of Alcohol in Blood and Urine*" has been presented by a Panel of Analysts appointed by the Royal Institute of Chemistry to assist the Alcohol and Road Accidents Committee of the British Medical Association in the preparation of their Report on "Recognition of Intoxication", which will be published in the course of the next few weeks. The panel consisted of Dr. *D. W. Kent-Jones* (Chairman), Mr. *N. Heron*, Mr. *J. King*, Dr. *R. F. Milton*, Mr. *L. C. Nickolls* and Mr. *George Taylor*, and it had the much valued advice and help of Dr. *F. E. Camps*, Dr. *R. D. Summers*, Dr. *J. B. Firth*, Mr. *E. B. Parkes* and Dr. *E. C. Wood*.

At the meeting Dr. *D. W. Kent-Jones* and Mr. *G. Taylor* presented a Survey of the Report, restricting their remarks to that portion of the Report which actually dealt with the recommended analytical procedures, which were very carefully and specifically laid down. The methods recommended, which are: (1) an amended *Cavett* micro method and (2) the macro method of *Kozelka* and *Hine*, were discussed in particular. A statistical examination of the analytical results obtained in the final collaborative tests was also given.

Portions of the report of the Panel to the B. M. A. which dealt with translation of results from milligrams per 100 ml to amount of drink taken were not included, as they will appear in their proper context in the B. M. A's. forthcoming publication, "Recognition of Intoxication".

A long and interesting discussion on the advantages and disadvantages of the methods followed, in which Sir *Harry Jephcott*, Dr. *E. C. Wood*, Professor *E. J. King*, Dr. *D. I. Coomber*, Mr. *H. E. Monk*, Mr. *A. L. Bacharach*, Dr. *J. B. Firth* and most of the members of the Panel took part.

Annual General Meeting of the Scottish Section.

The Nineteenth Annual General Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 12.45 p. m. on Wednesday, January 20th, 1954, in the Rhul Restaurant, 123 Sauchiehall Street, Glasgow. The Chair was taken by Mr. *R. S. Watson*, F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Section for the ensuing year:
Chairman: R. S. Watson, F. R. I. C.

Vice-Chairman: F. J. Elliott, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

Hon. Secretary & Treasurer: J. A. Eggleston, B. Sc., A. R. I. C. Boots Pure Drug Co. Ltd., Motherwell Street, Airdrie, Lanarkshire.

Annual General Meeting of the Microchemistry Group.

The Tenth Annual General Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Friday, January 29th, 1954, at the Sir John Cass College, Jewry Street, Aldgate, London E. C. 3. The Chair was taken by Dr. *A. M. Ward*, F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Group for the ensuing year:

Chairman: A. M. Ward, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C.

Vice-Chairman: G. F. Hodsman, B. Sc., Ph. D., A. Inst. P.

Hon. Secretary: A. Bennett, A. M. C. T., F. R. I. C., The Brewing Industry Research Foundation, Lyttel Hall, Nutfield, Redhill, Surrey.

Hon. Treasurer: G. Ingram, A. R. I. C., Research Laboratories, Courtauld's Ltd., Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks.

The Annual General Meeting was followed at 7.15 p. m. by an *Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry* (organised by the Microchemistry Group). The President of the Society, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., was in the Chair.

A film entitled "Old Masters of Microchemistry" was shown and the following papers were presented and discussed:

"Organic Ion Exchange", by *L. Saunders*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

The development of ion-exchange resins that are stable in solvents such as ethanol and acetone has greatly increased the value of these resins in organic chemistry. They can be used in preparative work such as the extraction of alkaloids from natural materials and the isolation of pure amino-acids from protein hydrolyzates, or for analytical purposes. A growing volume of literature indicates that under the right conditions, ion-exchange methods of analysis can be made quantitative.

The main advantages of these resins is that they can be set up in columns through which the solution with which they react is passed. The resin can, subsequently be regenerated without removal from the column.

The applications of ion-exchange resin columns to organic analysis can be broadly divided into three groups.

1. A column consisting of a mixture of a strong cation with a strong anion exchanger is used to remove all small ions from a solution or a colloid sol. This method can be used to estimate amino-acids in the presence of gelatin or protein.

2. A column of strong anion exchanger in the hydroxyl form can be used to remove anions from a solution, replacing them quantitatively with hydroxyl ions. A solution which is initially neutral will give an alkaline effluent which can be titrated with acid. A procedure of this type has been proposed as a method of estimating the alkaloid content of alkaloidal salts.

3. A column of weak anion exchanger can be used to remove organic bases from solutions. The base can be washed on the resin and subsequently be displaced from the resin for estimation. This technique has been used for the estimation of streptomycin in fermentation broth, of hexa- and decamethonium in blood serum and of quinine and other alkaloids. To attain quantitative absorption of base, the solution that is put on to the weak cation exchanger column should be alkaline. This method cannot therefore be used for the estimation of alkaloids in their salts. However, a satisfactory assay of quinine in quinine salts can be achieved by allowing the salt solution in alcohol to flow first over a strong anion-exchanger column; the alkaline effluent from this is then passed through two weak cation-exchanger columns in series. Quinine is quantitatively absorbed by these columns and is subsequently displaced from them by passing a saturated solution of anhydrous ammonia in ethanol or methanol through the two columns connected in parallel. The quinine in the combined effluent can then be estimated by evaporation to dryness and weighing or by polarimetric measurements.

Ion-exchange resins have also been used with neutral organic materials. For example, sugars can be separated from one another by the formation, with borate solutions, of complexes that are then taken up by anion exchangers in the borate form. *Samuelson* et al. have used a strong anion exchanger in the bisulphite form to remove aldehydes and ketones from solutions: a separation of aldehydes from ketones can then be achieved by fractional elution.

"Inorganic Ion Exchange", by *G. H. Osborn*, A. M. I. M. M., F. R. I. C.

An up-to-date review was given of the techniques now used in the application of ion-exchange resins to inorganic analysis — simple cation and anion exchange, chromatography, complexing, differential elution, Redox applications, insoluble substances, ionophoresis, ion-exchange membranes and ion-exclusion. The paper dealt with general principles, but a few specific applications of recent date were mentioned.

An Exhibition of Microchemical Apparatus was held in the Laboratories of the College during the afternoon and evening.

Symposium on Analytical Chemistry, 1954.

President: Prof. *H. W. Melville*, F. R. S.

The Midlands Society for Analytical Chemistry is holding an 8-day Symposium at the University of Birmingham, England, from August 25th to Sept. 1st, 1954. The programme is as follows:

Lectures.

The following have consented to contribute:

(a) Original Papers.

<i>A. A. Smales,</i>	<i>H. Flaschka,</i>	<i>R. Belcher,</i>
<i>G. Beck,</i>	<i>F. Lucena,</i>	<i>K. Gardner,</i>
<i>R. Přibil,</i>	<i>A. Lacourt,</i>	<i>P. Hersch,</i>
<i>C. Duval,</i>	<i>J. King,</i>	<i>E. Bishop,</i>
<i>P. W. West,</i>	<i>C. L. Wilson,</i>	<i>H. Thomas,</i>
<i>F. Burriel-Marté,</i>	<i>J. E. B. Randles,</i>	<i>R. J. P. Williams,</i>
<i>E. Rancke-Madsen,</i>	<i>J. Sheridan,</i>	<i>F. Holmes.</i>
<i>A. Ringbom,</i>	<i>T. B. Smith,</i>	

*(b) Recent Advances in selected branches of analysis.**Industrial Applications.**Subject:**Speaker:*

Iron and Steel	<i>B. Bagshawe,</i>
Non Ferrous Metals	<i>G. W. C. Milner,</i>
Coal and Coke	<i>R. A. Mott,</i>
Coal Tar	<i>T. A. Vaughan,</i>
Paints & Varnishes	<i>C. Whalley,</i>
Ceramics	<i>H. Bennett,</i>
Foods	<i>D. Dickinson,</i>
Plastics	<i>J. Haslam.</i>

Special Techniques.

Inorganic Chromatography	<i>F. H. Pollard,</i>
Mass Spectrometry	<i>J. Robb,</i>
Polarography	<i>W. Cule-Davies,</i>
Spectrography	<i>R. L. Mitchell,</i>
Absorptiometry	<i>W. N. Aldridge,</i>
Biochemical Analysis	<i>Garfield Thomas,</i>
Qualitative Analysis	<i>H. Holness,</i>
Ion Exchangers	<i>G. H. Osborne,</i>
The Quantometer	<i>F. Slater.</i>

In addition there will be three plenary lectures given by speakers of international repute.

Exhibitions.

There will be an exhibition of apparatus, reagents and scientific literature embodying the latest developments in Analytical Chemistry.

Demonstrations. There will be demonstrations of new techniques.

Library Exhibition. A special exhibition of historical chemical literature, including the *Joseph Priestley* collection will be on view in the Harding Library.

Visits. A number of visits of scientific and general interest has been arranged to local industrial establishments.

Social Functions. There will be a number of social functions including a symposium dinner and a civic reception.

Ladies Programme. A number of special visits will be arranged for lady visitors.

No further press announcement will appear. Registration forms and further information may be obtained on application to the Symposium Secretary.

Symposium Secretary.

Dr. J. W. Robinson.

139 Stourport Road,
Kidderminster,
Wores.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie im Verein Österreichischer Chemiker.*

Am 23. Jänner 1953 berichtete *H. Ballczo*, II. Chemisches Universitätslaboratorium Wien, in einer in Graz abgehaltenen wissenschaftlichen Sitzung über „*Schwierigkeiten und Bedeutung der mikroanalytischen Fluorbestimmung*“. Nach einem kurzen Überblick über die sehr umfangreiche Literatur der Fluorbestimmungen wurde deren Problematik aufgezeigt. Obwohl schon seit 1904 aus den Arbeiten von *E. Bauer* [Z. physik. Chem. **48**, 483 (1904)] und später auch von *L. J. Hudleston* und *H. Bassett* [J. Chem. Soc. London **119**, 403 (1921)] bekannt war, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure nicht unzersetzt destilliert, findet man noch 1937 Autoren, die die Anwesenheit von Hexafluosilikat-Ion im Destillat nach Destillation der Probe aus perchlorsaurer Lösung annehmen. Bei der Abtrennung unter den üblichen Bedingungen geht mit dem Wasserdampf fast ausschließlich Fluorwasserstoff in die Vorlage [*H. Ballczo* und *O. Kaufmann*, Mikrochem. **38**, 237 (1951)]. Doch wurden außer der Klärung der rein theoretischen Grundlagen auch neue praktisch erprobte Wege aufgezeigt, um besonders bei biologischem Untersuchungsmaterial die allein ungenügende Abtrennung der Fluorionen durch Destillation mit Perchlorsäure wirksam zu verbessern und zu ergänzen. Während man bei Anwesenheit von Chloriden diese durch Zugabe von etwas Silbersulfat unschädlich machen kann, gelingt dies bei Sulfiden, Carbonaten sowie größeren Mengen von Phosphaten nicht mehr. Freier Schwefelwasserstoff wird im Dampfraum (Destillationsbügel) durch eine blanke Silberspirale zurückgehalten. Carbonat- und stark phosphathaltige Proben [*H. Ballczo* und *O. Kaufmann*, Mikrochem. **39**, 9 (1952)] werden mittels Magnesiumpulver unter Luftabschluß reduziert und hernach zu Ende verascht. Aber auch größere Mengen von Kieselsäure können durch Bildung von Oxyfluoriden empfindliche Störungen hervorrufen, die durch Zusatz von Zirkoniumnitrat zum Destillationsgut behoben werden konnten.

* Der letzte Jahresbericht der Gesellschaft erschien Mikrochem. **40**, 296 (1953).

Auf diese und ähnliche Weise gelang es dem Vortragenden zusammen mit seinem Mitarbeiter *O. Kaufmann*, nicht nur die Störungen bei der Destillation, sondern auch bei der mikromaßanalytischen Methodik weitestgehend zu unterdrücken, so daß genaue Fluorwerte von Heu-, Rinderknochen-, Rinderharn-, Mineral- sowie Zahnproben erhalten werden konnten. Infolge der fehlerfreien Erfassung schon sehr kleiner Absolutmengen konnte der örtliche Fluorgehalt von bestimmten Teilen des Zahnschmelzes und des Dentins von Menschen- und Rinderzähnen [*H. Ballico* und *O. Kaufmann*, *Mikrochem.* **39**, 13 (1952)] ermittelt werden.

Über die „*Verwendung von Komplexonen in der analytischen Chemie*“ sprach am 4. Februar 1953 in Graz *H. Flaschka*, Graz. Das gleiche Thema behandelte der Vortragende auch in einer in Wien am 6. März 1953 abgehaltenen Sitzung der Gesellschaft. Nach einer einleitenden Übersicht, die einen kurzen Abriß der bisherigen historischen Entwicklung brachte, besprach der Vortragende eingehend die komplexchemischen Grundreaktionen der Polyaminoessigsäuren (Komplexone nach *Schwarzenbach*), soweit sie für analytische Belange von Bedeutung sind. Anschließend wurde ein Überblick über die Verwendung der Komplexone in den verschiedensten Zweigen der analytischen Chemie gegeben. Umfangreiche Untersuchungen über die maßanalytischen Möglichkeiten wurden kurz diskutiert. Besondere Bedeutung kommt den Komplexonen als Maskierungsmittel zu. Dies sowohl bei Fällungsreaktionen als auch bei Extraktionen mit organischen Reagenzien. Die hohen Komplexkonstanten ergeben an der tropfenden Quecksilberelektrode zum Teil sehr starke Verschiebungen der Halbwellenpotentiale, die bei polarographischen Bestimmungen neue Wege eröffnen. Für alle bisherigen Verwendungsgebiete wurden die Grundlagen erläutert und typische Beispiele mitgeteilt. Zum Abschluß wurde der derzeitige Stand dieser Fragen präzisiert und ein Ausblick über die vermutliche weitere Entwicklung gebracht.

In einer am 6. Mai 1953 in Graz stattgefundenen wissenschaftlichen Sitzung behandelte *A. Grüne*, Firma C. Schleicher und Schüll, Dassel, das Thema: „*Filterpapiere und ihre Anwendung im chemischen Laboratorium*“. Filtrieren im engeren Sinne bedeutet die Scheidung fester, mehr oder weniger fein disperser Partikel von einer flüssigen Phase durch ein Material, das die feste Phase möglichst quantitativ zurückhält und die flüssige mit einer guten oder zumindest tragbaren Filtrationsgeschwindigkeit durch seine Poren abfließen läßt.

Hauptfiltermaterial für das Laboratorium ist das Filtrierpapier. Als Rohstoffe zu seiner Herstellung dienen heute hauptsächlich Linters und Edelsulfitzellstoff aus Fichte oder Kiefer. Bei Hadern ist das Verhältnis von Gesamtmineralstoffgehalt zum säurelöslichen Anteil in bezug auf

letzteren zu ungünstig infolge des Vorkommens pigmenthaltiger Mischgewebe, was besonders bei der Herstellung aschefreier Filterpapiere für die quantitative Analyse stört.

Die Fabrikation erfolgt analog derjenigen anderer Papiersorten, wobei naturgemäß Leimung und Füllstoffe fehlen; dafür muß der Holländerarbeit zwecks Erzielung wohldifferenzierter Filtrationszeiten und Scheidefähigkeiten besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Die Eigenschaften von Filtrierpapieren werden weitgehend durch den Gehalt der zur Verfügung stehenden Rohstoffe an Carboxyl- und Aldehydgruppen bestimmt, wobei erstere vor allem für den wahren Aschegehalt quantitativer Filter maßgeblich sind, da Zellulose ein Kationenaustauscher ist und im neutralen sowie alkalischen Medium H-Ionen wieder gegen Me-Ionen ersetzt.

Chromatographische Papiere werden nur aus Linters mit möglichst niedrigen Gehalten an Carboxyl- und Aldehydgruppen hergestellt. Die Einteilung der Filtrierpapiere erfolgt zweckmäßig in folgende Untergruppen:

1. Technische Papiere
 - a) für Betriebsfiltrationen,
 - b) für nichtanalytische Laboratoriumsfiltrationen.
2. Filtrierpapiere und Filtrierpapiererzeugnisse für Spezialzwecke.
3. Analytische Filtrierpapiere
 - a) für qualitativ analytische Zwecke,
 - b) für quantitativ analytische Zwecke,
 - c) Flockenmassen als Filterbett und Filterhilfsmittel.
4. Hartfilter.
5. Filterpapiere für klinische Zwecke.
6. Bakteriendichte Filter.
7. Chromatographische Papiere.

Der Besprechung einzelner interessanter Papiere und Filtrierpapiererzeugnisse wurden die Sorten der Firma Schleicher und Schüll, Dassel, zugrunde gelegt.

Das Papier Nr. 287 ist ein Kieselgurfilter mit einem Gehalt von 20% an aktiver Kieselgur, die frei sein soll von säurelöslichem Eisen, bituminösen Stoffen und Quelltonen.

Da die als Filterrohstoffe in Betracht kommenden Fichtensulfitzellstoffe auch in Form der Edzellstoffe heute durch Verwendung sehr junger Hölzer beträchtliche Gehalte an ätherlöslichen Stoffen aufweisen, war die Schaffung fettarmer Papiere wie die Sorten Nr. 592 (quantitativ Nr. 589, 4) sowie Nr. 2137 mit einem Ätherextrakt von höchstens 0,2 mg pro Rundfilter vom $\varnothing$ 11 cm notwendig.

Die Extraktionshülsen Nr. 603 sind im Handschöpfverfahren nahtlos gesaugt. Durch Tauchung in hochprozentige Schwefelsäure werden aus ihnen die Dialysierhülsen Nr. 579 hergestellt.

Papiere für qualitativ analytische Zwecke müssen bereits relativ rein sein, da sie auch zu Titrationsaufgaben innerhalb der quantitativen Analyse herangezogen werden. Dabei sollen sie leicht zerschlagbar und dennoch fest genug sein, um den Filtrations- und anschließenden Auswaschvorgang auszuhalten.

Die Herstellung quantitativer Filtrierpapiere aus qualitativen durch Auswaschen mit Salzsäure, Flußsäure und dest. Wasser bedeutet einen Kationenaustausch von Me^+ gegen H^+ an den Carboxylgruppen, dazu Entfernung der in der Faser organisch gewachsenen Silikate und der vom Fabrikationswasser verbliebenen Mineralbestandteile. Austausch von Me^+ gegen NH_4^+ durch Ammoniumsalze ist auch möglich, verläuft jedoch weniger quantitativ und bietet daher keine Vorteile. Beim Auswaschen verschiebt sich das Verhältnis von Gesamtasche zu Eisen etwas infolge sehr fester Bindung des Eisens an die Faser.

Als Filterbett bei Titrationsaufgaben sowie als Klär- und Filterhilfsmittel in der gravimetrischen Analyse dienen Filterflockenmassen, z. B. die Sorte Nr. 122 von Schleicher und Schüll.

Hartfilter werden entweder durch Tauchung fertiger Papierbahnen in konz. Salpetersäure oder durch Zusatz von Naßfestigkeit erzeugenden Harzen zum Papierbrei im Holländer hergestellt. Sie sind faserarm an der Oberfläche und relativ stabil gegen stärkere Säuren. Völlig säure- und alkalifeste Laboratoriumsfilter sind in der Entwicklung begriffen.

Bakteriendicht sind die CM-Schichten von Schleicher und Schüll, die durch Beschichtung eines Kartons mit bakteriendichten Membranfiltern von Porenweiten zwischen $0,75$ und $0,5 \mu$ hergestellt werden.

Als chromatographische Papiere dienen derzeit solche aus reinen Lintersrohstoffen mit besonders niedriger Carboxylgruppenzahl, die auch papiertechnisch gute Eigenschaften hinsichtlich Wolkenfreiheit, Knotenfreiheit und glatter geschlossener Oberfläche zeigen sollen.

Sie enthalten im Mittel 60 bis 70 mg Mineralstoffe, etwa 20 mg Stickstoff und 10 bis 15 mg ätherlösliche Bestandteile pro 100 g Papier. Der Stickstoffgehalt ist zur Hauptsache durch die dem Lumen anliegende, granular gebaute Protoplasmaschicht verursacht, die bei den technischen Aufbereitungsvorgängen nicht restlos entfernt wird und bei der Hydrolyse α -Aminosäuren ergibt.

Für die präparative Papierchromatographie dienen Zellulosepulver, z. B. die Sorte Nr. 123 der Firma Schleicher und Schüll, sowie mehrere Millimeter dicke Kartons für das aufsteigende Verfahren, z. B. die Sorte 2181.

Die präparative Elektrophorese nach *F. Bockmüller-Rebling* erzielte gute Ergebnisse mit einer im Starmix homogenisierten Filtermasse aus dem Papier Nr. 2043b.

Die wissenschaftliche Sitzung in Graz am 13. Mai 1953 sah *K. Bürger*, Farbwerke Höchst A. G., als Vortragenden. Er sprach über „*Neue Aufgaben, Probleme und Methoden der Mikroanalyse in der chemischen Industrie*“. Die mikroanalytischen Arbeitsmethoden nehmen heute im analytischen Laboratorium der chemischen Industrie sowohl auf dem organischen, wie auf dem anorganischen Sektor eine zentrale und dominierende Stellung ein. Sie sind keine „Besonderheit“ einiger Spezialisten mehr, sondern eine unerläßliche Notwendigkeit, ohne die der laufende Analyseneingang nicht mehr bewältigt werden könnte. Da zur Ausführung dieser Analysen speziell ausgebildete Arbeitskräfte von vorneherein nur in den seltensten Fällen zur Verfügung stehen, ist es Hauptaufgabe des verantwortlichen Chemikers, die Mikroverfahren der Literatur vor allem hinsichtlich der Ausführungsweise so zu modifizieren, daß sie in den Händen von ungelernten Arbeitskräften die Bestimmung der Elemente und Atomgruppen mit der gleichen Sicherheit und Genauigkeit gestatten. Dabei sollen diese Verfahren nur ein Mindestmaß an Zeit in Anspruch nehmen, um den stets sehr großen Analyseneingang zu bewältigen. Auch darf nicht außeracht gelassen werden, dafür zu sorgen, daß der Aufwand und der Verschleiß an Apparaten und Chemikalien so niedrig als nur möglich gehalten wird, denn aus diesem Verbrauch resultieren jährlich ganz erhebliche Beträge. Die Bewältigung dieser Aufgabe wurde an den Beispielen einer vollautomatischen Mikro-N-, CH- und O-Bestimmungsmethode, einer neuen Methode zur Bestimmung von Fluor in organischen und anorganischen Verbindungen aufgezeigt, wie sie im analytischen Zentrallaboratorium der Farbwerke Höchst A. G. als Routinemethode geübt werden. Desgleichen wurden die Methoden zur Bestimmung des Schwefels, der Halogene und verschiedener Atomgruppen kurz erörtert. Auf die große Bedeutung der quantitativen Bestimmung von Spuren verschiedener Elemente (insbesondere der Halogene und des Schwefels) wurde verwiesen. Die Bestimmung der Elemente Na, K, Mg, Ca, Al, Zn, Fe, Se, As, Bi, Hg, Ag usw. in organischen und größtenteils auch in anorganischen Verbindungen erfolgt in den Farbwerken Höchst ausschließlich im Mikromaßstab.

Zu den vornehmlichen Aufgaben des analytischen Fachmannes gehört ferner die sog. Identifizierungsanalyse zur Kennzeichnung und Aufklärung der Zusammensetzung von Konkurrenzprodukten. Hierin erwächst dem Chemiker beinahe täglich die Aufgabe, wissenschaftliche Arbeit zu leisten, die darauf abzielt, oft von Fall zu Fall neue Methoden zur Bestimmung chemisch wohldefinierter Verbindungen zu entwickeln, wobei der Elementaranalyse meist nur eine Hilfsstellung zukommt. An Hand einiger Beispiele, etwa der Entwicklung neuer Verfahren zur Bestimmung von 1-Rhodan-2,4-dinitrobenzol und von Thiosalicylsäure, einer neuen Methode zur Bestimmung des Silbers aus alkalischen Laugen,

wurde Einblick in dieses sehr interessante Gebiet industrieller Analytik gegeben. In diesem Zusammenhang wurde die große Bedeutung der Arbeitsweisen mit dem Heiz- und Kühltisch nach *Kofler*, die aus dem analytischen Industrielaboratorium heute nicht mehr wegzudenken sind, besprochen.

Am 10. Juni 1953 berichtete *J. Unterzaucher*, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, über „*Die direkte Mikrobestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen nach der blindwertfreien jodometrischen Methode**. Die 1938/40 im Organisch-Analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen, entwickelte Methode [(*J. Unterzaucher*: Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951); Analyst **77**, 584 (1952)] besteht in der thermischen Zersetzung der Substanz im sauerstofffreien Stickstoff, Überführung des Sauerstoffes in Kohlenoxyd durch Kohle bei 1120° C, Oxydation des Kohlenoxydes durch kristallisierte Anhydrojodsäure bei 118° C und Bestimmung der hierbei freiwerdenden äquivalenten Jodmengen durch Titration. 1 mg Sauerstoff entspricht 7,50 ml 0,02-n Natriumthiosulfat. Die Standardeinwaage für die Bestimmung von Konstitutionssauerstoff beträgt 3 bis 5 mg, die Genauigkeit $\pm 0,2\%$ absolut. Mit Substanzmengen von 0,3 mg werden noch brauchbare Werte erhalten. Bei der Bestimmung kleinster Mengen (Spuren) Sauerstoffes werden Einwaagen von 20 mg und mehr verwendet. Eine Sauerstoffbestimmung in der Serie dauert rund 30 Minuten. Die Methode arbeitet blindwertfrei, d. h. ohne Abzug eines Blindwertes vom Resultat.

Die Kontrolle der Apparatur erfolgt durch Prüfung auf Blindwertfreiheit (Analysengang ohne Substanz) mit darauffolgender Testanalyse (Benzoesäure). Blindwertfreiheit ist gegeben, wenn die zum Schluß der Bestimmung zu titrierende Lösung auf Stärkezusatz mehrere Minuten lang vollkommen farblos bleibt. Bei vorhandener Blindwertfreiheit, die in der täglichen Praxis grundsätzlich als Voraussetzung für den Arbeits-einsatz der Apparatur gilt, werden ohne irgendwelche Korrektur richtige Sauerstoffwerte erhalten.

Für die zuverlässige Funktion der Methode ist die Verwendung einwandfreier Materialien und reiner Reagenzien von ausschlaggebender Bedeutung. Sauerstofffreier Stickstoff wird durch Überleiten von gewöhnlichem Bombenstickstoff über eine auf rund 500° C erhitzte Schicht von frisch reduziertem Kupfer (rund 1,2 kg) in Drahtformstückchen (aus drahtförmigem Kupferoxyd) erhalten. Der Stickstoff wird dann mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd noch weiter gereinigt. Als Sperrflüssigkeit in Druckregler und Blasenähler dient reines Paraffinöl.

* Vortrag, gehalten bei der Jahrestagung der Société chimique de France, Paris, am 28. Mai 1953.

Die Reaktionsrohre aus Quarz werden vor der Füllung mit 40%iger Flußsäure gereinigt. Aus einwandfreiem Material hergestellt, zeigen solche Rohre bei der Arbeitstemperatur von 1120°C keine nachweisbare Kohlenoxydbildung mit der Kontaktkohle. Als solche hat sich außer dem Ruß VA 416 der von der Firma Degussa, Frankfurt, in der passenden Korngröße geperlt gelieferte Ruß CK 3 wegen seiner amorphen Struktur und seines geringen Aschegehaltes als geeignet erwiesen. Die absolute Höhe der Temperatur des Kohlekontaktes (1120°C) ist nicht so wichtig wie deren Konstanz innerhalb eines Bereiches von $\pm 5^{\circ}\text{C}$, die stets eingehalten werden muß und zweckmäßig durch automatische Regulierung erzielt wird. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß für die Kohlenoxydbestimmung durch Jodtitration nicht das Jodpentoxyd, J_2O_5 , sondern die Anhydrojodsäure, HJ_3O_8 , das geeignete Reagens ist. Demgemäß wird für die Mikrosauerstoffbestimmung ausschließlich kristallisierte Anhydrojodsäure verwendet, die aus einer mit Jodsäure oder dehydratisierter Jodsäure heißgesättigten 60%igen Salpetersäure in farblosen, durchsichtigen Kristallen erhalten wird. Während die Anhydrojodsäure praktisch gegenüber Wasserstoff indifferent ist, werden mit dem Anhydrid J_2O_5 bei Testsubstanzen durch den bei der Krackung entstehenden Wasserstoff bis etwa 2% zu hohe Werte gefunden. Das im Handel erhältliche Jodpentoxyd J_2O_5 ist, wie auch das Röntgenbild zeigt, meist ein Gemisch von Anhydrojodsäure mit 15 bis 20% Jodsäure.

Die Methode ist anwendbar auf organische Substanzen, die kein Fluor und keinen Phosphor enthalten. Bei Schwefel enthaltenden Substanzen, wie z. B. Sulfanilsäure, Benzolsulfonamid u. a. m., werden korrekte Sauerstoffwerte erhalten. Substanzen mit hohen Schwefelgehalten und sehr kleinen Sauerstoffwerten ergeben zu hohe Sauerstoffzahlen und verursachen meist eine vorübergehende Störung der Apparatur, die sich durch längeres Leerlaufenlassen wieder beseitigen läßt. Die Anwesenheit von Quecksilber und Arsen stört nicht. Die vorliegende Methode der Mikrosauerstoffbestimmung ist seit 1940 im Elementaranalysenbetrieb der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen, täglich in Gebrauch und hat sich hierbei als den übrigen Methoden der quantitativen organischen Mikroelementaranalyse völlig ebenbürtig erwiesen.

Die in einigen anderen Laboratorien aufgetretenen Schwierigkeiten sind in der Hauptsache auf ungenügende Stickstoffreinigung, auf die Verwendung unbrauchbaren Quarzmaterials und unzulänglicher Kohle und — in den häufigsten Fällen — auf den Gebrauch eines untauglichen Jodsäureanhydridpräparates zurückzuführen.

Die VII. ordentliche Hauptversammlung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie fand am 20. November 1953 in Graz statt. Zu Beginn der Sitzung gedachte Präsident Prof. Dr. H. Lieb des verstorbenen lang-

jährigen Vorstandsmitgliedes Dr. Ing. K. Swoboda, Böhlerwerke, Kapfenberg, und des Mitgliedes der Gesellschaft Prof. Dr. A. Gatterer, Castel Gandolfo, Vatikan. Dem Mitglied unserer Gesellschaft Dr. Ernst Abrahamczik, Ludwigshafen/Rhein, wurde von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften im Mai 1953 der Fritz-Pregl-Preis verliehen. Dem Bericht des Präsidenten über die Teilnahme der Gesellschaft an Tagungen im Ausland (26. Kongreß für Industrielle Chemie, Juni 1953, Paris; Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, September 1953, Hamburg) folgten Vereinsmitteilungen des Sekretärs der Gesellschaft (u. a. Mitgliederstand: 246, hiervon 62 Mitglieder aus dem Ausland) und Genehmigung des Kassenberichtes.

In der darauffolgenden wissenschaftlichen Sitzung gab der Präsident Prof. Dr. H. Lieb die Verleihung des *Fritz-Feigl-Preises* für 1953 an Doktor Hermann Flaschka, Graz, bekannt. Anschließend berichtete Dr. W. Koch, Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, über „*Die Mikroanalyse als wichtiges Forschungsmittel in der Metallurgie und Metallkunde*“ (Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.)

H. Spitzzy, Sekretär.

Bad Hall, Oberösterreich.

Buchbesprechungen.

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946. (Für den Verkauf bestimmte Ausgabe der Fiat Review of German Science.) Theoretische organische Chemie. Band 34, Teil I. Herausgegeben von Walter Hückel, Göttingen, unter Mitarbeit von F. Seel. Mit 6 Abb. 151 S. Band 35, Teil II. Herausgegeben von Walter Hückel, Göttingen, unter Mitarbeit von J. Goubeau, G. Scheibe, G. V. Schulz. Mit 20 Abb. 164 S. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie G. m. b. H. 1953. Jeder Band DM 10,—.

Es handelt sich bekanntlich um eine Sammlung der im Zeitraum 1939 bis 1946 in Deutschland erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der theoretischen organischen Chemie. Von dem hervorragendsten älteren Vertreter dieses Faches, W. Hückel, bearbeitet und geleitet, gibt die Sammlung einen Überblick über die Entwicklung dieses Zweiggebietes der Chemie in Deutschland, der, wie es Hückel selbst in der Einleitung ausdrückt, „sich in der Sprache etwas von einem Bericht unterscheiden wird, der über den gleichen Gegenstand etwa in den Chemical Reviews gebracht würde“. Die Gründe liegen wohl klar zutage. Die führende Rolle, die die präparative organische Chemie in Deutschland spielte, und die Erfolge der Konstitutionsermittlung, die auf Grundlage der von den Klassikern geschaffenen Formelsprache möglich waren, haben dazu geführt, daß Fortschritte der Physik nicht zeitgerecht das notwendige Interesse gefunden haben und zu spät in das Gedankengut des organischen Chemikers eingedrungen sind. „Deshalb möge, wer als Nicht-Deutscher diesen Bericht zur Hand nimmt, Verständnis für die Eigenart der Darstellung wie für die Wege zu gewinnen suchen, welche die deutsche theoretische Forschung in der organischen Chemie gegangen ist.“

Es ist aber nicht eine bloße Aneinanderreihung der Arbeiten, sondern die ausgezeichneten Kritiker und Darsteller auch schwieriger Fragen bemühen sich um eine zusammenhängende Darstellung, in der auch das vor allem in den angelsächsischen Ländern gepflegte Gedankengut eingeordnet wird.

Die beiden Hefte sind in Unterkapitel eingeteilt. Es stammen von W. Hückel die folgenden: „Allgemeine Strukturchemie und chemische

Bindung“, „Stereochemie“, „Reaktionsverläufe“, „Assoziation, Dipolmoment und Oberflächenspannung“, „Konstitution und physikalische Eigenschaften“. Von *F. Seel* wurden die „freien C-Radikale und -Biradikale“, von *G. Scheibe* die „Absorptionsspektren“, die „Ramanspektren“ von *J. Goubeau* bearbeitet und *G. V. Schulz* hat die Arbeiten über „Mechanismus und Kinetik der Polymerisationsvorgänge“ zusammengefaßt.

Die Benützung der beiden Bändchen ist auch aus anderen Motiven, als aus denen sie zunächst geschrieben wurden, äußerst nützlich, weil man heute mehr denn je den Wert von mit Kritik geschriebenen Zusammenfassungen schätzen muß.

F. Wessely-Wien.

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946. (Für den Verkauf bestimmte Ausgabe der *Fiat Review of German Science*.) Präparative organische Chemie. Herausgegeben von *Karl Ziegler*. Band 36, Teil I. 440 S. 1948. DM 10,—. Band 37, Teil II. Mit 31 Abb., 304 S. 1953. DM 20,—. Band 38, Teil III. Mit 20 Abb., 356 S. 1953. DM 20,—. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, GmbH.

Es ist eine imposante Leistung der deutschen Chemie, die sich dem Leser der drei Bände, auch wenn er mit der Literatur vertraut ist, offenbart. Dieser Eindruck kommt vor allem dadurch zustande, daß *K. Ziegler* durch die Mitarbeit hervorragender Forscher aus der Industrie die Schätze, die in deren Forschungsstätten geschaffen wurden, gehoben und zugänglich gemacht hat. Die Fülle des Stoffes verbietet ein näheres Eingehen auf Einzelheiten und der Referent muß sich darauf beschränken, den Inhalt der einzelnen Bände und deren Bearbeiter, deren Namen für die vielfach unerreichbare Qualität der Darstellung bürgt, anzuführen.

Im Band 36 finden wir auf 154 Seiten die neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, kurz die „Reppe-Chemie“, von *O. Hecht* und *H. Kröper* dargestellt. *O. Roehm* befaßt sich mit den Umsetzungen zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff auf 15 Seiten. Neuere Reaktionen des Cyanwasserstoffes beschreibt *P. Kurtz* (13 S.). *O. Bayer* schildert die Chemie des Acrylnitrils und seiner Umwandlungsprodukte (20 S.), *O. Nicodemus* das technisch wichtige Ketten und Diketen (4 S.). Die Arbeiten über Terpene werden von *M. Lipp* referiert (34 S.). Das große Gebiet der aromatischen Zwischenprodukte hat *D. Delfs* auf 35 Seiten bearbeitet. Sehr interessant ist die Zusammenfassung der im Berichtszeitraum Mai 1939 bis Mai 1946 in Deutschland erarbeiteten, teilweise nicht publizierten Arbeiten über heterocyclische Verbindungen von *F. Schönhöfer* (69 S.). *A. Schöberl* verdankt man einen Bericht über die Chemie organischer Schwefelverbindungen (30 S.).

Im Band 37 bearbeiteten *G. Wittig* und *W. Theilacker* die metallorganischen Verbindungen (20 S.), *S. Petersen* das Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe (31 S.), *O. Th. Schmidt* Zucker und ihre Abkömmlinge (53 S.) und *R. Huisgen* die Strychnos-Alkaloide (7 S.). *Cl. Schöpf* berichtet über Synthesen unter physiologischen Bedingungen (6 S.), *K. Alder* ergänzt seine 1942 gegebene Zusammenfassung über die Dien-Synthese durch die neue, die Ergebnisse bis 1946 enthält (39 S.). *G. O. Schenk* referiert über Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, wobei im wesentlichen nur die im Bereich gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bis 200° in flüssiger Phase Berücksichtigung finden (41 S.). An der Entwicklung der chromatographischen Analyse in der organischen Chemie waren vor allem angelsächsische Forscher beteiligt, was in dem Bericht von *G. Hesse* (35 S.) zum Ausdruck kommt.

Die großen Verdienste, die sich *W. Zimmermann* um den Ausbau von automatischen Mikroanalysen erworben hat, gehen aus seinem ausführlichen Referat (52 S.) hervor.

Der *Band 38* ist zur Gänze den hochmolekularen Verbindungen gewidmet. Er ist in Unterkapitel eingeteilt, die von den berufensten Forschern verfaßt und besonders fesselnd geschrieben sind. Der Artikel über „Cellulose“ von *H. Staudinger* (48 S.) vermittelt mit seinen 285 Literaturzitaten einen hervorragenden Einblick in die Forschungsergebnisse über das Gebiet, soweit sie bis 1946 in deutschen Zeitschriften veröffentlicht wurden.

G. Jayme führt uns in das technisch so wichtige Gebiet des Zellstoffs (124 S.), *W. Kern* in das theoretisch und praktisch gleich wichtige Gebiet der Katalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen (38 S.). Aus verständlichen Gründen mußten sich *E. Konrad* und *W. Becker* in ihrem Artikel „Über die Polymerisation des Butadiens in Emulsion zu synthetischem Kautschuk“ (58 S.) gewisse Beschränkungen auferlegen. Es ist ihnen vor allem darauf angekommen, ein Bild über den eigentlichen Polymerisationsablauf und den strukturellen Aufbau der Polymerisate zu geben. Berücksichtigung haben dabei die Emulsions- und Mischpolymerisation gefunden. In das Gebiet der Mischpolymerisate und Polykondensationsprodukte führt ein Artikel von *H. Hopff* (27 S.), in dem nur solche Produkte erwähnt werden, die ein gewisses praktisches Interesse beanspruchen. Und endlich finden wir aus der Feder von *O. Bayer* eine äußerst lebendig geschriebene Darstellung des von ihm inaugurierten Gebietes der Polyurethane, deren Bedeutung auf vielen Gebieten liegt und noch keineswegs ausgeschöpft ist.

Dem *Band 38* ist ein ausführliches Autoren- und Sachregister aller drei Bände beigelegt. Die Bände können von keinem organischen Chemiker der Wissenschaft oder Technik entbehrt werden, denn er wird an keiner anderen Stelle eine gleich ausgezeichnete Darstellung mit fast erschöpfender Zitierung der Publikationen und Patente finden.

F. Wessely-Wien.

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946. (Für den Verkauf bestimmte Ausgabe der *Fiat Review of German Science*.) Biochemie. Herausgegeben von *Richard Kuhn*. *Band 39*, Teil I. Mit 18 Abb. und 5 Tabellen. 226 S. 1947. DM 10,—. *Band 40*, Teil II. Mit 98 Abb., 245 S. 1953. DM 15,—. *Band 41*, Teil III. Mit 2 Abb., 205 S. 1953. DM 13,—. *Band 42*, Teil IV. Mit 2 Abb., 318 S. 1953. DM 17,—. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH.

Die Berichterstattung über die Ergebnisse der biochemischen Forschung im Zeitraum 1939 bis 1946 nimmt trotz der unter den ungünstigsten Verhältnissen durchgeführten Untersuchungen 4 Bände mit zusammen 978 Seiten ein. Es ist ein Zeichen für die immer mehr zunehmende Bedeutung der Biochemie in Deutschland, der man auch in Kriegszeiten gerecht zu werden suchte. Wie in allen anderen Bänden dieses Berichtwerkes sind die Referate von berufenster Seite verfaßt und beschränken sich nicht auf eine kritiklose Berichterstattung.

Der *Band 39* beginnt mit einem Bericht über Fett und Fettstoffwechsel von *K. Thomas* und *G. Weitzel* (57 S.); es folgt ein kurzes Referat über Invertseifen und Tetrazoliumsalze von *D. Jerchel* (7 S.). Die Naturfarbstoffe sind in vier Einzelkapitel aufgegliedert. *H. J. Bielig* verfaßte die Verbindungen mit Ausnahme der Pyrrolfarbstoffe (42 S.). Des großen Verlustes, den die deutsche Chemie durch den Tod *H. Fischers* erlitten hat, wird man sich bewußt, wenn in den nächsten Kapiteln „Pyrrolsynthesen und Gallenfarb-

stoffe“ (*H. Fischer* † und *W. Siedel*, 18 S.), „Porphyrinsynthesen, Pentdyopent, Gallenfarbstoffbildung“ (*H. Fischer* † und *H. v. Dobenach*, 10 S.) und „Chlorophyll“ (*H. Fischer* † und *M. Shell*, 46 S.) wieder die gewaltige Leistung dieses Forschers vor dem Leser aufsteigt. Um so dankbarer nehmen wir die folgenden Beiträge eines der größten lebenden Biochemiker, *O. Warburgs*, über die „Photochemische Dissoziation des CO-Hämoglobins und über Kohlensäureassimilation“ (30 S.) an.

Im *Band 40* finden wir ein verständlicherweise nur kurzes Kapitel über stabile und radioaktive Atomarten als Indikatoren von *K. Starke* (10 S.), dem Artikel über Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen (*R. Brill*, 10 S.) und elektronenmikroskopische Untersuchungen von *G. Bergold* (15 S.) folgen. Die Bedeutung der Elektronenmikroskopie kommt auch in dem Bericht über Virusforschung von *G. Bergold* (42 S.) zum Ausdruck. Daß auch die Immunchemie in Deutschland gepflegt wurde, entnehmen wir dem entsprechenden Beitrag von *H. Schmidt* und *O. Westphal* (30 S.), der seine sinn-gemäße Ergänzung in dem Kapitel „Serologie“ von *H. Schmidt* (23 S.) findet.

H. Lettré ist der berufene Verfasser des Abschnittes „Biochemie der Tumoren“ (44 S.) und *F. Moewus* über „Blastokoline“ (20 S.), in denen vor allem über unveröffentlichte Versuche aus dem K. W. I. für med. Forschung berichtet wird. Den pflanzlichen Giftstoffen (*B. Witkop*, 16 S.) und den tierischen Giften (*H. Behringer*, 16 S.) sind die letzten Kapitel des Bandes gewidmet.

Band 41: Th. Wieland faßt die Untersuchungen über Aminosäuren, Peptide und Proteine zusammen (47 S.). Der 1. Teil der Forschungen über Fermente stammt von *O. Warburg*; er befaßt sich mit seinen Arbeiten über die Kristallisation von Gärungsfermenten und ihren optischen Testen (33 S.). *F. Lynen* bespricht im 2. Teil die Fermente der biologischen Oxydation (38 S.) und *B. Helferich* im 3. Teil das Süßmandel-Emulsin und verwandte Carbohydrasen (13 S.). *K. Freudenberg* berichtet über Polysaccharide (19 S.) und über Lignin (25 S.), *H. Lettré* über Sterine und verwandte Naturstoffe (16 S.).

Band 42: Über Redoxpotentiale einiger biologisch interessanter Systeme findet sich ein kurzer Bericht von *D. Jerchel* (8 S.), das Referat über Hormone stammt von *U. Westphal* (57 S.), das über Vitamine von *G. Wendt* (60 S.), über Wuchsstoffe und ihre Antagonisten berichtet *E. F. Möller* (30 S.). *K. Scharrer* verdankt man den Bericht über Spurenelemente (33 S.) und einen ausführlichen über Agrikulturchemie und Pflanzenernährung (80 S.).

Ein Autoren- und Sachregister, das dem vierten Band beigegeben ist, erleichtert die Benützung der Bände, die als sehr wertvolle Zusammenfassung biochemischer Arbeiten jedem Interessierten unentbehrlich sein werden.

F. Wessely-Wien.

W. Riezler: Einführung in die Kernphysik. 5., erweiterte Auflage. Mit 123 Abb. im Text, 15 Abb. auf Tafeln und einer Farbtafel. 332 S. München: R. Oldenbourg. 1953. Geb. DM 24,—.

Das 1936 zuerst erschienene Buch von *Riezler* hat sich als leicht verständliche, dabei wissenschaftlich korrekte und aktuelle Darstellung der wichtigsten Tatsachen und Überlegungen der Kernphysik besonders für den Nicht-Physiker seinen festen Platz erworben und mit der neuen Auflage weiterhin gesichert. Daß ein solches Buch in einer Zeit nötig gebraucht wird, in der die jetzt bereits 40 Jahre alte Methode der radioaktiven Indikatoren in allen Gebieten der Naturwissenschaften und Technik als spezifische Mikromethode benützt wird, bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung. Der gründliche Leser von *Riezlers* Buch kann sich jedenfalls eine gute Kenntnis der

Eigenschaften und des Aufbaues des Atomkerns, der Radioaktivität, der Kernreaktionen, der Methoden der Kernuntersuchung und der Anwendungen der Kernphysik erwerben; die Darstellung wird wirksam unterstützt durch äußerst lehrreiche und klare Tabellen, von denen z. B. Tabelle 1a die für den Chemiker wichtigen Differenzen zwischen den physikalisch bestimmten Atomgewichten und den Zahlen der internationalen Atomgewichtstabelle bringt. Ein kleines Fachlexikon enthält die Erläuterungen wichtiger, der Kernphysik eigentümlicher Fachausdrücke; ein Anhang die während des Druckes in diesem sich unheimlich schnell entwickelnden Gebiete publizierten Fortschritte, darunter Einiges über Altersbestimmungen und auch über die Nachweisgrenzen von chemischen Elementen bei der Spurenanalyse mittels Aktivierung durch Neutronenbeschuß, die im Extremfall (Dysprosium) bei $3 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$ liegt. Daß dem Buch eine ungewöhnlich lange Liste Druckfehlerberichtigungen beizulegen war, ist weniger erfreulich. Leider scheint auch diese Liste nicht vollständig zu sein, wie die konstant falschen Schreibweisen so bekannter Namen wie „Bonnhöfer“ anstatt richtig: Bonhoeffer oder „Szillard“ statt richtig: Szilard zeigen. Der Verfasser legt offenbar in historischen Fragen auf Korrektheit Wert, wie etwa aus der klar ausgesprochenen (S. 13 u. 17) Prioritätszuerkennung der Atomzerfallshypothese an *Elster* und *Geitel* (1899) und aus der Bemerkung über *Hasenöhrls* Anteil (S. 28) am Satz der Äquivalenz von Masse und Energie hervorgeht. In diesem Sinne sei noch zu S. 236 bemerkt, daß die erste und grundlegende, aus dem Wiener Radiuminstitut stammende Arbeit über Radioindikatoren — zweifellos nicht ohne Grund — entgegen dem Alphabet in der Reihenfolge: *Paneth* und *v. Hevesy* gezeichnet ist und daher auch so zitiert werden sollte. Weiter wäre ein Hinweis angebracht, daß die Pionierbeobachtung des ersten „Sterns“ als sichtbares Dokument einer Kernzertrümmerung auf einer (übrigens auf dem Hafelekar exponierten) Photoplatte von *M. Blau* und *H. Wambacher* publiziert wurde. Als Anregung sei noch ausgesprochen, daß sich die — von chemischer Seite seit jeher als zweckmäßig empfohlene — Schreibweise einbürgern möge, in der *links* vom Atomsymbol oben die Ordnungszahl und unten die Massenzahl gesetzt wird, also z. B. ${}_{1}^{16}\text{O}$. Die rechte Seite des Atomsymbols sollte frei bleiben, damit dort — oben — die oft benötigten Ladungszahlen von Ionen, also z. B. ${}_{1}^{16}\text{O}^{-}$, und unten die ebenfalls oft unentbehrlichen stöchiometrischen Zahlen, z. B. ${}_{1}^{16}\text{O}_2$, angebracht werden können. Daß die Ordnungszahl in sehr vielen Fällen weggelassen könnte, weil sie ja mit dem Atomsymbol *eindeutig* verknüpft ist, sollte in Zukunft auch mehr berücksichtigt werden. Diese und noch manche andere kleinere Wünsche (z. B. Modernisierung der Bibliographie S. 290ff) werden in einer weiteren Auflage leicht zu berücksichtigen sein. Ihre Erwähnung soll und kann das günstige Gesamturteil über das Werk nicht beeinträchtigen, das gerade für den interessierten Chemiker als Einführung in das immer wichtiger werdende Gebiet der Kernphysik ein vorzügliches Hilfsmittel ist, nicht zuletzt auch dank der vielen klaren Abbildungen und vorzüglich gelungenen Tafelbilder.

L. Ebert-Wien.

G. Woker: Die Chemie der natürlichen Alkaloide mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese. In zwei Hälften. I. Hälfte. 448 S. Stuttgart: F. Enke. 1953. DM 78.—.

Die Erforschung der Biogenese der Naturstoffe ist eine der großen Zukunftsaufgaben der organischen Chemie und der Biochemie und rückt, da die experimentellen Möglichkeiten besonders durch die Zugänglichkeit von

Radiokohlenstoff für Markierungszwecke im letzten Jahrzehnt bedeutend vergrößert wurden, immer mehr in den Brennpunkt des Interesses. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn versucht wird, einem einzelnen Naturstoffgebiet in Buchform eine umfassende Darstellung vom biogenetischen Standpunkt aus zu geben. Daß in dem vorliegenden Werk gerade mit dem Gebiet der Alkaloide ein Anfang gemacht wird, erscheint als verständliche Konsequenz der Tatsache, daß Hypothesen der natürlichen Entstehung der Alkaloide früher diskutiert wurden, als das bei anderen Naturstoffgebieten der Fall war, und daß auf diesem Gebiet schon seit langem erfolgreiche Versuche vorliegen, Reaktionen und Synthesen aufzufinden und zu prüfen, die unter zellmöglichen Bedingungen ablaufen.

Das Buch der namhaften Schweizer Biochemikerin, das die 1. Hälfte des Gesamtwerkes vorstellt, beschäftigt sich nach einer Einleitung, die teils historischen Charakter hat, teils einigen wichtigen Naturstoffen, wie Cholin und Acetylcholin, gewidmet ist, zuerst in einem kurzen Kapitel mit der Entstehung der Betaine aus Aminosäuren und der Bedeutung der letzteren für die Genese der Alkaloide im allgemeinen. Dann folgt ein 194 S. starkes Kapitel über die Alkaloide, die sich von den Codehydrasen und ihrer Nikotinsäurekomponente ableiten lassen. Hier werden die Lupinenalkaloide und verwandte Verbindungen, dann die Alkaloide des Pfeffers, der Betelnußpalme, das Ricinin, das Nikotin und andere Tabakalkaloide und die Alkaloide der Chinarinde eingehend behandelt. Der Konstitutionsaufklärung dieser Alkaloide wird ziemlich viel Platz eingeräumt, manchmal vielleicht mehr, als für ein Werk mit solcher Zielsetzung notwendig erscheint. Da gerade bei diesen Alkaloiden die experimentelle Erforschung ihrer Biogenese noch wenig weit vorgeschritten ist, ist es verständlich, wenn die Ansichten über ihre natürliche Entstehung noch recht weit auseinandergehen. Doch glaubt der Referent nicht, daß den hier angegebenen biosynthetischen Reaktionswegen und Ableitungen aus den Codehydrasen viele Fachgenossen zustimmen werden. Stufen, wie sie z. B. bei der Biosynthese des Sparteins durchschritten werden, erscheinen schon aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Das letzte Kapitel des Buches (158 S.) umfaßt die Alkaloide mit α -ständiger Seitenkette, so die Schierlingsalkaloide, die Alkaloide des Granatapfelbaumes, der Solanaceen und die Veratrubasen. Es werden also an dieser Stelle die Steroidalkaloide besprochen, was vom Standpunkt der Biogenese wenig begründet erscheint. Zu bemerken ist noch, daß die neuere Literatur auf dem Gebiet der Alkaloide leider nur — mit wenigen Ausnahmen — bis etwa 1947 einbezogen werden konnte.

Für das Wagnis, erstmalig ein solches Werk über ein Naturstoffgebiet vom biogenetischen Standpunkt aus zu schreiben, kann man der Autorin gewiß dankbar sein. Auch die Anführung vieler Literaturstellen aus Biochemie, Physiologie, Botanik, Pharmakologie usw. wirkt sehr anregend. Es ist aber heute leider fast unmöglich, daß ein Einzelner die gesamte Literatur all dieser Gebiete, zumindest hinreichend kritisch, beherrschen kann. Man kann deshalb der Meinung sein, daß das Maximum der Anregung für eine erfolgreiche Weiterarbeit auf dem Gebiet der Biogenese von Naturstoffen von einem solchen Werk dann zu erhoffen wäre, wenn sich mehrere Autoren, die die verschiedenen Sparten der Naturwissenschaften, die sich hier überschneiden, vertreten, in organisierter Zusammenarbeit an seiner Abfassung beteiligen. Das entspräche durchaus der Entwicklung, die sich bei der experimentellen Forschung auf Grenzgebieten vollzieht, wo sich eine Zusammenarbeit von „Spezialisten“ bereits vielfach bestens bewährt hat.

F. Galinovsky-Wien.

Abkürzungen

Acta Chem. Scand.
 Amer. J. Physiol.
 Analyst
 Analyt. Chemistry
 Analyt. Chim. Acta
 Angew. Chem.

 Ann. Chem.
 Ann. chim.
 Ann. Physik
 Ann. physique
 Arch. Biochemistry
 Arch. Pharmaz.

 Arch. sci. phys. nat.
 Ark. Kemi (Mineral. Geol.)
 Atti accad. Lincei (Rend.)

 Ber. dtsch. chem. Ges.

 Biochemic. J.
 Biochem. Z.
 Biochim. Biophys. Acta
 Bull. soc. chim. Belgique
 Bull. soc. chim. biol.
 Bull. soc. chim. France
 Canad. J. Chem.
 Chem. Abstr.
 Chem. and Ind.
 Chem. Ber.
 Chem. Eng. News
 Chemie
 Chem. Fabrik
 Chem. Industrie
 Chem. Ing. Techn.
 Chem. Weekbl.
 Chem. Zbl.
 Chem.-Ztg.
 C. r. acad. sci. Paris

 Exper.
 Gazz. chim. ital.
 Helv. Chim. Acta
 Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.

 J. Amer. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Education
 J. Chem. Physics
 J. Chem. Soc. London
 J. Chem. Soc. Japan
 J. Gen. Chem. USSR
 J. Org. Chem.

Abbreviations

Acta Chemica Scandinavica
 American Journal of Physiology
 The Analyst
 Analytical Chemistry
 Analytica Chimica Acta
 Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)
 Liebigs Annalen der Chemie
 Annales de chimie
 Annalen der Physik
 Annales de physique
 Archives of Biochemistry
 Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft
 Archives des sciences physiques et naturelles
 Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)
 Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Biochimica et Biophysica Acta
 Bulletin de la société chimique de Belgique
 Bulletin de la société de chimie biologique
 Bulletin de la société chimique de France
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemistry and Industry
 Chemische Berichte
 Chemical and Engineering News
 Die Chemie (1942—1945)
 Die chemische Fabrik (bis 1941)
 Die chemische Industrie
 Chemie-Ingenieur-Technik
 Chemisch Weekblad
 Chemisches Zentralblatt
 Chemiker-Zeitung
 Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris
 Experientia
 Gazzetta chimica italiana
 Helvetica Chimica Acta
 Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal of the Chemical Society London
 Journal of the Chemical Society of Japan
 Journal of General Chemistry USSR
 Journal of Organic Chemistry

Abréviations

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und ange- wandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristall- geometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

From the Microanalytical Laboratory, Stamford Research Laboratories,
American Cyanamid Company, Stamford, Conn., USA.

The Potentiometric Determination of Chlorine in Organic Compounds at the Milligram and Decimilligram Level.

By

J. A. Kuck, Martha Daugherty and Doris K. Batdorf.

With 2 Figures.

(Received October 12, 1953.)

Of possible systems for the potentiometric determination of halide that of *Northrop*¹ is perhaps as convenient as any other. It uses the silver-silver oxalate reference cell against a silver electrode and titration without graphic location of the equivalence point. The electrochemical equilibrium between the titrating silver electrode and the silver-silver oxalate reference cell is displaced by the addition of the unknown chloride solution; it is immediately restored by precipitating this chloride with an equivalent volume of standard silver nitrate solution which thus serves as a direct measure of the quantity of chloride present. *Epstein*² introduced the addition of alcohol to lower the solubility of silver chloride. The claimed precision of ± 0.02 ml of 10^{-4} M silver nitrate ($\pm 2 \times 10^{-9}$ mols) makes the method attractive for microanalytical work and suggests its applicability as the terminal step for a decimilligram procedure for halogen in organic substances.

This paper reports the determination of chlorine by *Pregl* combustion combined with *Northrop*'s potentiometric titration. Decimilligram amounts of chloride were determined either in: (a) aliquots taken from solutions representing milligram samples, or (b) decimilligram samples weighed on the Garner quartz fiber balance³. Statistical data are given involving: (a) in the *milligram* range: results obtained in a series of analyses of seven test samples, three water-soluble hydrochlorides and four organic substances with non-ionizable chlorine; and (b) in the *decimilligram* range: a comparison of the accuracy and precision obtainable by the method with 0.3, 0.2 and 0.1-mg samples.

Before the combined *Pregl-Northrop's* procedure was attempted with decimilligram samples, accuracy of the titration was tested in the milligram range by repeated analyses of three organic hydrochloride salts. The combined procedure was then tested with four compounds of known purity (Table I). Accuracy and precision of the analytical figures obtained show the potentiometric titration to be as good as weighing silver chloride with the conventional halogen filter tube.

Tolerances with Decimilligram Samples.

Tolerance in Sample Weight. If the uncertainty shall not exceed $\pm 0.3\%$ Cl, the allowable weighing error for samples ranging from 0.1 to 1.0 mg is from ± 0.4 to $\pm 4.0 \mu\text{g}$ for hexachlorobenzene, 74.70% Cl, and from ± 1.8 to $\pm 17.8 \mu\text{g}$ for arginine hydrochloride, 16.83% Cl. The figure $\pm 0.74 \mu\text{g}$ for the error in weighing a sample on the Garner balance³ falls within the tolerance for weighing decimilligram samples of hexachlorobenzene down through the 0.2-mg sample size. With arginine hydrochloride which contains much less halogen, the sample size can be reduced to 0.1 mg with the weighing error still within tolerance.

Tolerance in Chloride Titration. Calculation shows that for the above sample sizes a precision of ± 0.3 to $\pm 3 \mu\text{g}$ Cl should be obtained in titration.

Northrop's stated reproducibility of ± 0.02 ml of 10^{-4} M AgNO_3 that he obtained in titrating 0.5 ml of 10^{-4} M chloride with 10^{-4} M AgNO_3 is equivalent to $\pm 0.07 \mu\text{g}$ Cl. This is very favorable, but it is merely the precision of titrating two solutions against one another.

Our values for the precision and accuracy of the titration are based on two series of experiments involving two chloride solutions. The first solution was prepared by dissolving a sample of pure lysine hydrochloride weighed on the microchemical balance; the second by burning a 3-mg sample of α -chloroacetamide in a spiral combustion tube and collecting the chloride in a 1 : 1 mixture of 1 N sodium hydroxide and 30% hydrogen peroxide („Superoxol“). The alkaline solution was rinsed into a test tube, the peroxide decomposed on the steam bath, the solution cooled, neutralized with 1 : 300 nitric acid, and made up to 50 ml.

Nine titrations of 5-ml aliquots of the standard lysine hydrochloride solution were made; the aliquot representing 0.0593 mg Cl per 5 ml, i. e. the chloride from a 0.3-mg portion of the original 3-mg sample. The mean titer of the series was 0.550 ml of 0.00305 N AgNO_3 and the standard deviation (σ) ± 0.0034 ml. The latter value corresponds to $\pm 0.368 \mu\text{g}$ Cl. The mean titer represented 1.678 microequivalents of AgNO_3 against 1.670 microequivalents of Cl in the aliquot. The positive error of 0.008 microequivalents therefore amounted to an error of $0.2840 \mu\text{g}$ Cl in

Table I.

Compound	Theory % Cl	Sample Size					
		3.0 mg ¹		0.3 mg ²		0.2 mg ²	
		Mean of 5 Analyses	σ	Mean of 5 Analyses	σ	Mean of 5 Analyses	σ
*arginine hydrochloride.....	16.83	16.99	± 0.014	16.87	± 0.016		
*lysine hydrochloride.....	19.41	19.43	± 0.022	19.47	± 0.017		
*7-(2-diethylamino-ethoxyl)-1-naphthylamine dihydrochloride.....	21.40	21.39	± 0.022	21.43	± 0.020	21.43	± 0.117
p-chloroacetanilide.....	20.94	20.99	± 0.025	20.85	± 0.021	21.19	± 3.32
Nat'l. Bur. Standards 2-chlorobenzoic acid.....	22.64	22.71	± 0.020	22.62	± 0.141		
α -chloroacetamide.....	37.92	38.01	± 0.026	37.99	± 0.030		
N'-(5-chloro-4-methyl-2-thiazoyl)-sulfanilamide.....	11.67	11.68	± 0.020	11.73	± 0.130		

* = Substance was not burned, but merely dissolved in water and titrated.

¹ = Weighing on the microchemical balance; combustion procedure with micro size apparatus; titration of tenth volume aliquots equivalent to 0.3 mg of original material.

² = Weighing on quartz fiber balance; combustion procedure with scaled-down apparatus; titration of entire solution from original sample.

σ = Standard deviation.

59.3 μg Cl or about 0.5%. The mean of the nine analytical values found by titration for chloride from the one lysine hydrochloride sample was 19.44% for a calculated 19.41% Cl.

In the second experiment nine titrations of 5-ml aliquots drawn from the 50-ml solution representing the total chloride obtained in the combustion of a 3-mg sample of α -chloroacetamide gave a mean titer of 1.028 ml of 0.00299 N AgNO_3 or 3.074 microequivalents. This was against 3.059 microequivalents in the aliquot. The positive error of 0.015 microequivalents corresponds to 0.533 μg Cl and in relation to the total quantity of 108.6 μg present amounts to an error of about 0.5%. The mean of the nine analytical values for chlorine found by titrating portions of the solution obtained from combustion of the one α -chloroacetamide sample was 38.05% for a calculated 37.92% Cl. The σ for the nine titrations was found to be ± 0.0022 ml or ± 0.234 μg Cl.

From the two errors in sample weighing and titrating chloride the maximum error from their accumulation can be calculated. For a 1-mg sample of p-chloroacetanilide this error is $\pm 0.023\%$ Cl; for a 0.5 mg sample, $\pm 0.047\%$ Cl; for 0.3 mg, $\pm 0.24\%$ Cl; for 0.2 mg, 0.36% Cl; and for 0.1 mg, $\pm 0.74\%$ Cl. Therefore, as far as the weighing of sample on the Garner balance and the potentiometric titration of the chloride are concerned, analysis of decimilligram samples for chlorine by the *Pregl* combustion method should present no difficulty down to the 0.2-mg level. This was confirmed by experiment.

Experimental.

Method for Milligram Samples.

Combustion Apparatus. For the analysis of milligram samples no unusual combustion equipment is required. The common furnace arrangement of the long burner and the movable short burner, the quartz spiral combustion tube, the boat and platinum contact stars are satisfactory.

Titration Assembly. The apparatus for the potentiometric titration is shown in Fig. 1. Cell *A* is a 150-mm Pyrex funnel with stop-cock *B* attached. Leading into it is a KNO_3 salt bridge *C* with a two-way stop-cock *D*. In the cell are also a mechanical stirrer *E* and the "titrating" electrode *F* which is a silver strip $55 \times 10 \times 1$ mm³. The reference cell *G* contains the reference electrode *H* which is another silver strip $100 \times 10 \times 1$ mm³. A ground joint *I* permits separation of the reference cell for changing the electrode, and the dropping funnel *J* serves as a reservoir for the silver oxalate reference cell electrolyte. The double sleeve *K* of flexible amber rubber tubing seals off the reference cell, and the loose glass wool plug *L* reduces diffusion of the reference cell electro-

Buret. The microburet used is of the *Koch* type⁴ with glass-stoppered reservoir and 3-way stopcock. The graduated portion is about 40 cm long with 2-ml capacity and is graduated in 1/100ths ml, the marks being 2 mm apart. A distinct decrease in precision was noticed when a similar buret, but with 3-ml capacity and proportionately closer graduation marks, was used.

Cabinet. The titration assembly and microburet are located in a wooden cabinet provided with a sliding front panel and box-like cover of clear plastic. At the back of the cabinet is an inlet pipe for prepurified air to prevent entrance of contaminated air from the room. Titration under a positive pressure of purified air, however, has not been found necessary in our rooms.

Reagents. All reagents must be as halogen-free as possible and contamination from traces of NH_4Cl fumes in the laboratory must be guarded against. Solutions required are: the titrant, 0.003 N with respect to AgNO_3 and 0.25 M to KNO_3 ; 0.003 N NaCl ; 1 M KNO_3 ; ethanol, absolute and halogen-free; distilled water, twice-distilled from AgNO_3 ; 1 N NaOH ; 30% H_2O_2 ; bromothymol blue indicator; and glass wool washed with nitric acid and distilled water. The reference cell solution, 0.10 M with respect to KNO_3 , 0.10 M to sodium oxalate, and 0.01 M to AgNO_3 is made up as follows: 10 g KNO_3 and 14 g sodium oxalate in 400 ml distilled water, mixed with 0.17 g AgNO_3 in 400 ml distilled water, the mixture being diluted to 1 liter before storing in a brown bottle.

Method for Decimilligram Samples.

Combustion Apparatus. A single short-length electric furnace of the type commonly used as movable burner in the ordinary carbon-hydrogen determination is suitable for the combustion of decimilligram samples. It is about 10 cm long and is held at 700° C. The quartz spiral combustion tube, scaled down from the usual size, is shown in Fig. 2. It fits within a suitable length of conventional quartz combustion tubing that protects it in the furnace. A 12-ml Pyrex centrifuge tube is placed over the exit tip of the combustion tube during the combustion and a 20-ml test tube with lip is used for subsequent transfer of washings to the titration funnel.

Combustion Procedure. The small-size spiral combustion tube is treated with chromic-sulfuric acid and successively rinsed with distilled water twice-distilled from AgNO_3 , and halogen-free alcohol. It is used immediately when dry.

The decimilligram sample is weighed in a small-size platinum combustion boat³ with the Garner balance, and weighed samples are stored before combustion in low-form, glass-stoppered weighing bottles.

The spiral is moistened in the usual manner by drawing up a small portion of 1:1, 1 N NaOH-30% H_2O_2 solution which is freshly prepared before use.

After the platinum contact star and the sample 6 cm behind it have been inserted and the usual bubble counter-U tube has been connected, the oxygen flow is set at about 5 bubbles in 10 seconds. The hot furnace is then allowed to stand over the star for 10 minutes before combustion is begun.

Sample and tube are ignited with a microburner starting not too close to the stopper and covering the entire distance to the furnace in about

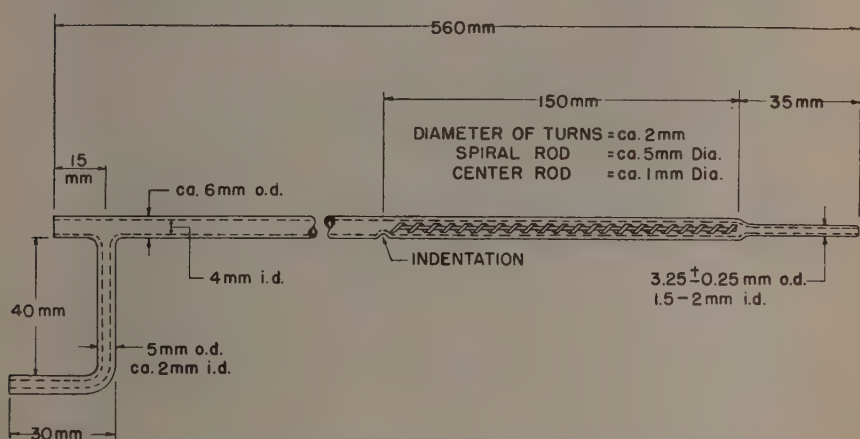


Fig. 2. Spiral Combustion Tube for Decimilligram Analysis.

5 minutes. Substances which sublime out of the combustion boat are driven into the furnace in the usual manner, but may require a baffle between the boat and contact star. The whole length of the combustion tube is again ignited (dull redness) with a Bunsen burner, and oxygen is passed through the tube for 15 minutes. The furnace is then pushed back, and the combustion tube is allowed to cool. The boat and star are withdrawn.

The centrifuge tube is removed from the tip of the combustion tube and its walls are rinsed down with a 3-to 4-ml portion of water, twice-distilled from AgNO_3 . This wash liquid is transferred to a 20-ml test tube with lip and is drawn up by suction to the upper end of the spiral of the combustion tube, the tube being held vertically. The liquid is allowed to drain out and the spiral is rinsed three more times with the same liquid. Finally, the inside of the combustion tube is rinsed three

times, each time with a few drops of the twice-distilled water. The tip is rinsed off each time after the drainage has ceased. The combined washings in the test tube should not total more than 5 ml.

The test tube and its contents are covered with a beaker and heated on the steam bath for 2 hours to destroy the peroxide. The solution is cooled, treated with a drop of bromthymol blue, and neutralized with 1 : 200 HNO_3 .

The Potentiometric Titration. The parts of the titration apparatus are assembled as follows: The two electrodes *F* and *H* are immersed in 1 : 1 HNO_3 until they evolve gas freely and then thoroughly rinsed with distilled water. They are stored under distilled water when not in use. The salt bridge *C* is filled with 0.25 M KNO_3 and the glass wool plug *L* is inserted; the 0.25 M KNO_3 is prepared by diluting a 1 molar stock solution just before use. The reference electrode *H* is placed in the cell *G* and all the KNO_3 solution in *G* above stopcock *D* is drained off, whereupon *D* is again closed. Ground joint *I* is fitted over the stem of electrode *H*, and the reference cell *G* and space above it are filled with solution from reservoir *J*. The reference-cell solution is the mixture of KNO_3 , sodium oxalate, and AgNO_3 previously referred to. The filled reference cell is then sealed off by the double rubber sleeve *K* in the following manner: the thin inner rubber tubing is first slipped over the electrode stem and pushed halfway down inside the glass tube; then the outer flexible tubing is slipped over the inner rubber on the electrode and is stretched over the glass. Careful manipulation will make it possible to exclude air bubbles from the reference cell. The electrodes are then connected to their respective binding posts.

The titrating medium consists of 60 ml of halogen-free alcohol, 20 ml distilled water and 5 ml 1 M KNO_3 . The stirrer is started and the galvanometer transformer *Q* is plugged in. With zero resistance at potentiometer *N* the point of light on the scale *R* is adjusted to zero, if necessary, by means of an adjustment knob on the instrument. Stopcock *D* is now turned to the position shown in Fig. 1 whereupon the light point moves off the scale *R* to the left. The point is brought back to the end of the scale by adding resistance from potentiometer *N*.

To balance the titration cell against the reference cell by saturating it with AgCl , a small amount (ca. 0.02 ml) of 0.003 N AgNO_3 solution in 0.25 M KNO_3 is first added from a pipet. This shifts the light point toward zero. A smaller volume of 0.003 N NaCl (ca. 0.15 ml) is next added. This brings the light point back again to the left, but to a place somewhat short of its original position. By repeating this operation several times, the light point is eventually established at the approximate mid-point of the left half of the scale (ca. — 25). Next, the resistance of *N* is lowered until the light point has moved out to the extreme left

end of the scale. Then the operation of adding small amounts of 0.003 N AgNO_3 and NaCl, and subsequently eliminating more resistance is repeated a few times until the resistance of potentiometer N has been reduced to zero and the light point is resting near the zero of the scale. The solution in the funnel has now become saturated with silver chloride as shown by a distinct turbidity. A final adjustment of the light point to zero (no current flows and the potentials are equal) is made by adding traces of either AgNO_3 or NaCl (surface film on a glass rod).

The light spot is now timed for its permanency of position. If it remains at zero for 2 minutes, the apparatus is ready for the titration.

Standardization of 0.003 N Silver Nitrate. With the potentiometer resistance taken out and the light point at zero on scale R , 0.4 ml of standard NaCl solution is added to the titration cell from a calibrated serological pipet graduated in 0.1 ml. The light point goes to the left and off the scale so that resistance must be added at N to return the light point to the extreme left of the scale.

The approximately 0.003 N AgNO_3 solution is now added from the *Koch* buret in 0.01 to 0.02 ml portions. The point of light moves toward the center of the scale, but is moved back to the left by diminishing the resistance at N . As a guard against over-running the end point, it is maintained at the edge of the scale until the resistance at N is reduced to zero. After adding a drop, the operator should wait 1 minute while the light point comes to rest at a new position closer to zero on the scale; it may drift back a little. When very close to the endpoint, one may split drops and wash the buret tip with alcohol. After the light spot has remained constant at zero for 1 minute, the buret is read.

A repetition of the standardization should give agreement within 0.002 ml. New AgNO_3 solution may be needed if reproducibility is poor. Fresh AgNO_3 is usually satisfactory up to one week.

Titration of Sample. The 5-ml chloride solution in the test tube is added to the funnel with the light point at zero and the resistance of N at zero. The test tube is twice rinsed with 2 to 3 ml of ethanol and the titration carried out as described above. The test tube is once more rinsed with ethanol into the funnel when the endpoint has been closely approached. A change of indication permits judging the completeness of washing.

Series of titrations may be carried out without changing the solution in the funnel. When the funnel becomes too full, part of its contents is drained off, but the electrode should always remain covered with liquid.

Blanks. Corrections for blanks were not applied in the milligram procedure, but they were carefully taken into account with decimilligram samples. These blanks were of two types: a "water blank", and a "com-

bustion blank." The former, applied only in the titration of the hydrochlorides, was determined for the volume of twice-distilled water (5 ml) that was taken to dissolve the hydrochloride sample. It ranged from 0 to 0.003 ml of 0.003 N AgNO_3 . The "combustion blank" ranged from 0.018 to 0.027 ml of 0.003 N AgNO_3 , i. e., about 10% of the volume of standard solution used in an average determination. In routine practice, it was determined only once a day by performing combustion and titration without a sample.

Discussion of Results.

Table I shows that the precision obtained with 0.2 and 0.1 mg samples fell off slightly in the simple titration although the accuracy was maintained. In the instance of the combined combustion and titration procedure, however, the precision began to fall off at the 0.2-mg level and was unacceptable with 0.1 mg samples of p-chloroacetanilide. Accuracy at the 0.2-mg level was still acceptable, however, but not at the 0.1-mg where the mean of five determinations was too high. The gradual appearance of a positive error at and below the 0.2-mg level suggests that it is the combustion or transfer part of the procedure that limits the reliability of the method at reduced sample sizes.

Acknowledgement.

Acknowledgement is hereby made to *R. P. Chapman*, Director of the Analytical and Testing Division of the Stamford Research Laboratories, for permission to publish the work of this project and for valuable criticism; to *A. F. Kirkpatrick* for advice concerning the statistical aspects of the problem; and to *J. H. Clark*, for supplying the sample of 7-(2-diethylaminoethoxy)-1-naphthylamine dihydrochloride which was used.

Summary.

A rapid procedure for chlorine in milligram samples by a method combining the *Pregl* microcombustion and the *Northrop* potentiometric titration is described. Accuracy and precision are reported for 5 determinations on each of four test samples. Similar data are given for three water-soluble organic hydrochlorides where only the potentiometric titration part of the procedure is involved.

A decimilligram procedure by the combined *Pregl-Northrop* techniques at the 0.3-mg level and the *Northrop* titration for the decimilligram analysis of water-soluble organic hydrochlorides is described.

Zusammenfassung.

Ein Schnellverfahren zur Chlorbestimmung in Milligramm-Einwaagen wird beschrieben, wobei die Substanz nach *Pregl* verbrannt und das Chlor

nach *Northrop* potentiometrisch titriert wird. Genauigkeit und Verlässlichkeit der Methode wurden an 4 Testsubstanzen mit je 5 Bestimmungen geprüft. Außerdem werden Beleganalysen für die unmittelbare potentiometrische Bestimmung des Chlors in drei wasserlöslichen organischen Chlorhydraten angeführt. Analoge Verfahren werden für die Chlorbestimmung in Dezimilligrammproben beschrieben. Bei Kombination der Verbrennung mit der potentiometrischen Titration tritt ein konstanter Fehler auf, wenn die Einwaage 0,3 mg unterschreitet.

Résumé.

On décrit un procédé rapide pour le dosage du chlore à l'échelle du milligramme, dans lequel la substance est brûlée suivant *Pregl* et le chlore est titré potentiométriquement suivant *Northrop*. L'exactitude et la fidélité de la méthode ont été prouvées sur 4 substances étudiées avec 5 dosages pour chacune d'elles. En outre, on a fait des analyses justificatives pour le dosage potentiométrique direct du chlore à l'aide de trois chlorhydrates organiques solubles dans l'eau. Des procédés analogues sont décrits pour le dosage du chlore dans des prises d'essai de l'ordre du dixième de milligramme. Par suite de l'association de la combustion et du titrage potentiométrique, l'erreur reste constante quand la pesée est inférieure à 0,3 mg.

Literature Cited.

- ¹ *J. Northrop*, *J. Gen. Physiology* **31**, 213 (1948).
- ² *J. Epstein*, *Bibliography of Scientific & Industrial Reports*, U. S. Dept. of Commerce, PB—4041 (1945).
- ³ *J. Kuck*, *P. Altieri* and *A. Towne*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 254.
- ⁴ *F. Koch*, *J. Lab. Clin. Med.* **11**, 774 (1926); **14**, 747 (1929).

Aus der I. Medizinischen Universitäts-Klinik in Wien und der internen
Abt. des Paracelsus-Institutes Bad Hall, O.-Ö.

Verdunstungsverluste aus der Preglschen Präzisionswä- pipette über Phosphorpentoxyd.

Von

H. Scheid.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 4. Januar 1954.)

Zur Bestimmung der Dichte biologischer Flüssigkeiten werden seit langem die verschiedensten Methoden verwendet. Es soll hier nicht diskutiert werden, welchem der bekannten Arbeitsverfahren der Vorzug zu geben ist und warum. Bei den von mir durchgeführten Dichtebestimmungen wurden ausschließlich serienmäßig hergestellte* Präzisionswägepipetten nach *Pregl* mit einem Inhalt von 1,0 ml verwendet. Die hierfür benötigte Flüssigkeitsmenge ist einerseits so klein, daß sie für biologische Untersuchungen in Betracht kommt, andererseits aber genügend groß, um eine zufriedenstellende Genauigkeit zu ermöglichen. Von einer genauen Beschreibung der Pipette wird abgesehen, da sie aus der einschlägigen Literatur hinreichend bekannt ist¹⁻⁵. Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll die Frage sein, ob und inwieweit bei dem Gebrauch der *Preglschen* Präzisionswägepipette für die Dichtebestimmung von Serum, nativem und ungerinnbar gemachtem Vollblut durch Flüssigkeitsverlust unter gegebenen Umständen Fehler entstehen können. Folgende Fehlerquellen müssen in Betracht gezogen werden:

Bei einem beiderseitig offenen Gefäß besteht die Möglichkeit, daß teilweise Flüssigkeit verdunstet. Dieser Volumsverlust hängt von der Zeit und von dem Wasserdampfgehalt der umgebenden Luft ab. Ferner kann durch die Bildung einer Kondenswasserhaut an der Pipette die Wägung fehlerhaft werden. Mit diesen Fehlerquellen muß besonders dann gerechnet werden, wenn aus Gründen der Versuchsanordnung nicht unmittelbar nach dem Pipettieren gewogen werden kann. Andererseits

* Firma P. Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

kann bei gewissen Untersuchungen, z. B. bei der Probenahme in Badekabinen, nicht verhindert werden, daß die Raumluft mit Wasserdampf gesättigt ist. Die Pipette beschlägt sich dann meist mit Kondenswasser. Wie informative Versuche ergaben, kann diese Kondenswasserhaut mehrere Milligramm schwer sein. Um dadurch bedingte Fehler hintanzuhalten, wurden die gereinigten und gewogenen Pipetten in einem Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und erst unmittelbar vor Gebrauch daraus entnommen. Unter Benützung von Zwirnhandschuhen wurde an dem oberen Pipettenende ein Gummischlauch angebracht. Die Pipettenspitze wurde mit dem Zeigefinger der anderen Hand verschlossen gehalten. Man kann annehmen, daß hierbei keine Feuchtigkeit in die Pipette eindringt. Das an der Außenseite der Pipette kondensierte Wasser wurde nach Beendigung des Pipettierens durch Einlegen der Pipette in den Exsikkator entfernt. Die Pipette nur abzuwischen, genügt nicht.

Haack und *Wieser*⁵, die sich ebenfalls mit der Größe des Flüssigkeitsverlustes durch Verdunstung aus den gefüllten Pipetten beschäftigten, beschränkten ihre Untersuchungen auf Wasser und konnten daher diesen Verlust durch direkte Ablesung am Instrument messen. Dies gelingt bei Verwendung biologischer Flüssigkeiten dann nicht, wenn sich bei längerem Stehenlassen in der kapillaren Pipettenspitze ein Pfropfen bildet, der das Abgleiten des jeweiligen Meniskusstandes nach Aufrichten der Pipette in vertikale Stellung verhindert. Solche Pfropfenbildung konnte bei biologischen Flüssigkeiten immer wieder beobachtet werden. Sie verhindert auch das Entleeren und Reinigen der Pipetten mittels einer Wasserstrahlpumpe, wenn der Pfropfen nicht vorher mit Hilfe eines Roßhaares entfernt wird. Daher wurde der Verdunstungsfehler auf gravimetrischem Wege in folgender Weise bestimmt:

Mehrere Pipetten wurden je mit dest. Wasser, frisch bereitetem menschlichem Serum, nativem bzw. ungerinnbar gemachtem menschlichem Vollblut gefüllt. Letzteres wurde durch Zusatz von 1,77 mg Liquoid „Roche“ (zur Gerinnungsverhütung) zu 2,5 ml Vollblut hergestellt. Außer bei nativem Vollblut wurde bei allen Flüssigkeiten auf eine Temperatur von 20° C beim Füllen geachtet. Wegen der schnellen Gerinnung des nativen Vollblutes konnte dessen Temperatur weder vor dem Pipettieren gemessen noch abgewartet werden, bis es sich an die Raumtemperatur (20° C) angeglichen hatte. Um aber annähernd gleiche Versuchsbedingungen sicherzustellen, wurde bei der Blutentnahme und beim Füllen der Pipetten stets die gleiche Zeit eingehalten. Eine mit Innenschliff versehene Kanüle wurde in die Vena cubita eingeführt, so daß in fast gleichen Zeitabständen gleich große Tropfen in ein bereitgestelltes Uhrgläschen tropften. Daraus wurde jeweils nach Einfall des 5. Tropfens das Blut innerhalb 5 bis 7 Sekunden (Stoppuhr) in die Pipette aufgesaugt. Es kann angenommen werden, daß das Blut unter diesen Umständen stets die gleiche Temperatur hatte, ohne daß jedoch über deren genauen Wert Angaben gemacht werden können. Die gefüllten Pipetten wurden 15 Minuten lang im Exsikkator über Phosphorpentoxyd

lieengelassen und anschließend gewogen. Weitere Wägungen wurden unter Einhaltung gleichbleibender Temperatur ($20 \pm 1,5^\circ \text{C}$) nach 12, 15 und 24 Stunden ausgeführt und so der Flüssigkeitsverlust kontrolliert.

Im Einzelnen wurden für die verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten folgende Ergebnisse beobachtet:

1. *Destilliertes Wasser*: Sechs gefüllte Pipetten zeigten nach 24 Stunden eine Gewichtsabnahme von $10,98 \pm 1,36$ mg. Haack und Wieser prüften gleichfalls ihre Pipetten mit dest. Wasser und fanden je nach dem Innendurchmesser der kapillaren Pipettenspitze durchschnittliche Verdunstungsverluste von 2,97 bis 6,24 mg in 24 Stunden. Die genannten Autoren ließen die Pipetten jedoch nicht im Exsikkator über Phosphorpentoxyd, sondern auf einem Ablagegestell im Laboratorium liegen und führten ihre Versuche an windigen, heißen Tagen bei einer Raumtemperatur zwischen 23 und 25°C in der Zeit zwischen 10 und 18 Uhr aus. Sie konnten feststellen, daß der Verdunstungsverlust um 66 bis 75% vermindert wird, wenn man auf die Pipettenspitze mit einem kurzen Schlauchstück ein Aufsatzstück aufschiebt, das den Verbindungskapillaren der Preglschen C-H-Absorptionsröhrchen ähnlich ist.

2. *Frisches menschliches Serum*: Der durchschnittliche Gewichtsverlust von 16 gefüllten Pipetten nach Aufbewahrung im Exsikkator über Phosphorpentoxyd betrug nach 15 Stunden $1,7 \pm 0,14$ mg, nach 24 Stunden $2,7 \pm 0,28$ mg. Diese beiden Werte deuten, wie auch aus der Abbildung ersichtlich ist, auf lineare Gewichtsabnahme. Im Hinblick auf die Unbeständigkeit vor allem der Serumeiweißkörper und die in der kapillaren Pipettenspitze eintretende Pfropfenbildung scheint dieses Verhalten bemerkenswert. Vor allem aber ist auf die erheblich geringeren Gewichtsverluste im Vergleich zu dest. Wasser hinzuweisen.

3. *Ungerinnbar gemachtes Vollblut*: Der mittlere Gewichtsverlust von sechs gefüllten Pipetten nach Belassung im Exsikkator über Phosphorpentoxyd betrug nach 12 Stunden $0,4 \pm 0,07$ mg, nach 24 Stunden $0,9 \pm 0,15$ mg. Auch diese Gewichtsabnahme scheint linear zu verlaufen und ist erheblich geringer als die des dest. Wassers.

4. *Natives Vollblut*: Die gleiche Versuchsanordnung führte bei sechs Pipetten nach 12 Stunden zu einem durchschnittlichen Gewichtsverlust von $0,7 \pm 0,09$ mg und nach 24 Stunden von $1,4 \pm 0,14$ mg. Der Unterschied dieser Werte gegenüber den unter 3. angeführten mag durch die Gerinnung des Blutes und die darauf folgende Retraktion des Blutkuchens in den Pipettenkörper verursacht sein. Allerdings erfolgt diese Gerinnung in den Pipetten nur sehr langsam. Selbst nach Ablauf von 24 Stunden läßt sich das geronnene Blut noch allein mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ohne Zuhilfenahme eines Drahtes oder dergleichen aus der Pipette entfernen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei Präzisionspipetten, die mit Serum oder Blut gefüllt in einem Exsikkator über Phosphor-pentoxyd für etwa eine halbe Stunde aufbewahrt werden, Gewichtsverluste von 0,02 bis 0,05 mg auftreten, die somit innerhalb der üblichen Fehlergrenzen bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes liegen. Im Vergleich zu der Verdunstung von dest. Wasser aus solchen Pipetten sind die von mir beobachteten Gewichtsverluste erheblich geringer

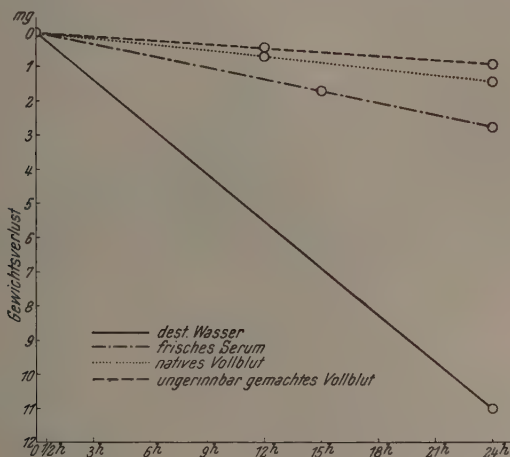


Abb. 1.

(s. Abb. 1). Dafür ist neben dem geringeren Dampfdruck der biologischen Flüssigkeiten vor allem die in der Pipettenspitze eintretende Koagulation und Pfropfenbildung verantwortlich zu machen.

Zusammenfassung.

Präzisionswägepipetten nach *Pregl* mit einem Inhalt von 1 ml eignen sich auch dann für die Dichtebestimmung von biologischen Flüssigkeiten, wenn man aus Gründen der Versuchsanordnung gezwungen ist, die gefüllten Pipetten vor der Wägung längere Zeit in einem Exsikkator über Phosphor-pentoxyd aufzubewahren. Die eintretenden, zeitabhängigen Gewichtsverluste durch Verdunstung bleiben innerhalb der üblichen Fehlergrenzen.

Summary.

Precision weighing pipettes (after *Pregl*) with a capacity of 1 ml are suitable for determining the density of biological fluids, in case the experimental conditions require the storing of the filled pipettes for a considerable period,

before weighing, in a desiccator over phosphorus pentoxide. The loss of weight due to evaporation is dependent on the waiting period but it remains within the usual limits of error.

Résumé.

Les pipettes de précision de *Pregl* de 1 ml conviennent aussi pour la mesure de la densité de liquides biologiques quand on les maintient pleines avant la pesée un certain temps dans un dessiccateur sur l'anhydride phosphorique, lorsque l'ordre des expériences est déterminé. Les pertes de poids qui se produisent au cours du temps par évaporation restent au-dessous des limites habituelles d'erreur.

Literatur.

- ¹ *F. Pregl*, Wr. klin. Wschr. **38**, 663 (1925).
- ² *F. Rappaport*, Mikrochemie des Blutes. S. 1. Wien: E. Haim u. Co. 1935.
- ³ *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 6. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*. S. 308. Wien: Springer-Verlag. 1949.
- ⁴ *Th. Leipert*, *W. Piringer* und *W. Pilgerstorfer*, Laboratoriumsdiagnostik. Wien: Urban u. Schwarzenberg. 1953.
- ⁵ *A. Haack* und *G. Wieser*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 117.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung
Laucherthal.

Eine neue photometrische Antimonbestimmung mit Bromwasserstoffsäure.

Von

Walter Nielsch und Gerhard Böltz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Februar 1954.)

Einleitung.

Photometrische Antimonbestimmungen, die in der Betriebsanalyse bei Vorliegen größerer Konzentrationen angewendet wurden, sind bisher nicht bekannt geworden. Bei der systematischen Überprüfung der mit konz. Bromwasserstoffsäure und verschiedenen Metallen auftretenden Färbungen¹ ergab Antimon eine Gelbfärbung, die sich bei näherer Untersuchung als photometrisch auswertbar erwies. Da für eine solche Bestimmung allgemeines Interesse bestehen dürfte, sollen die Grundlagen dieses Verfahrens kurz beschrieben werden.

Experimentelle Grundlagen der Methode.

Reagenzien.

Alle von uns benutzten Reagenzien waren, soweit nicht anders angegeben, Präparate pro analysi der Firma Merck, Darmstadt. Die verwendete Bromwasserstoffsäure wurde in einer Glasschliffapparatur frisch destilliert und war völlig farblos.

Apparatur.

Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurve des Antimon(V)bromides in Bromwasserstoffsäure wurden mit einem Spektralphotometer der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, ausgeführt. Dieses Gerät war mit einem Monochromator mit Quarzoptik Type M 4 Q aus-

gerüstet. Die Untersuchung der Versuchsbedingungen und die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens erfolgte mit Hilfe filterphotometrischer Messungen im Gerät Elko II der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. Das Gerät Elko II wurde hierbei mit dem Quecksilberbrenner, (UV)-Kondensator II und Filter S 38 E benutzt. Um die chemischen Verfahreseinflüsse auf die Extinktion der Lösungen sehr genau und sicher zu erfassen, wurde unter Ausnutzung der vollen möglichen Meßgenauigkeit des Elko II abgelesen. Bei jedem Versuch wurde im allgemeinen nur einmal abgelesen. Ergaben sich abweichende Durchlässigkeitswerte, so wurde innerhalb der Versuchsserie der abweichende Wert doppelt gemessen. Hierbei traten aber niemals größere Abweichungen in den Durchlässigkeitswerten als $\pm 0,01\%$ auf. Die Triebknöpfe des Elko II-Gerätes wurden bei jeder einzelnen Messung zur Ausschaltung systematischer Fehler durch den toten Gang immer in der gleichen Drehrichtung bedient. Diese Vorsichtsmaßregel ist nur erforderlich, wenn man Wert darauf legt, die vierte Dezimale der Extinktion möglichst genau zu bestimmen. Bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit ist der Einfluß des toten Ganges belanglos. Bei sorgfältigem Arbeiten ist es möglich, sehr genaue Messungen durchzuführen und somit schon die geringsten Verfahreseinflüsse zu erfassen. Auf eine an sich zulässige Mittelwertbildung aus vielen Meßwerten konnte verzichtet werden, da die Streuung der Messungen so gering ist, daß sich eine Verkleinerung der zufälligen Fehler der Einzelwerte durch Mittelwertbildung als nicht notwendig erwies. Alle verwendeten Volumenmeßgeräte waren amtlich geeicht. Die Arbeitstemperatur blieb immer nahe bei 20°C , doch fand kein Thermostat Anwendung. Alle optischen Messungen sowohl im Spektralphotometer (Ausschlagsverfahren) wie auch im Filterphotometer Elko II (Substitutionsmethode) wurden gegen entsprechende Blindlösungen vorgenommen.

Aufnahme der Durchlässigkeitskurve mit dem Spektralphotometer und Auswahl des Filters für Elko II.

Eine Antimon(V)bromidlösung in 48%iger Bromwasserstoffsäure, die im Elko II in der 1-cm-Küvette eine Extinktion von etwa 0,6 zeigte, wurde im Spektralphotometer M 4 Q der Firma Carl Zeiss in den verschiedenen Spektralbereichen auf ihre Durchlässigkeit geprüft. Das erhaltene Ergebnis ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Man ersieht daraus, daß das Durchlässigkeitsminimum unterhalb $300\text{ m}\mu$ liegt und daher mit dem Elko II nicht mehr gemessen werden kann. Andererseits ist im Spektralbereich 340 bis $360\text{ m}\mu$ ein Nebenminimum vorhanden. Die größte Annäherung an dieses Nebenminimum erzielt man mit dem Gerät Elko II unter Benutzung des Quecksilberbrenners in Verbindung

mit dem (UV)-Kondensor II und dem Filter S 38 E. In dieser Kombination ist die monochromatische Lichtstrahlung der Quecksilberliniengruppe bei $366\text{ m}\mu$ zur Messung geeignet.

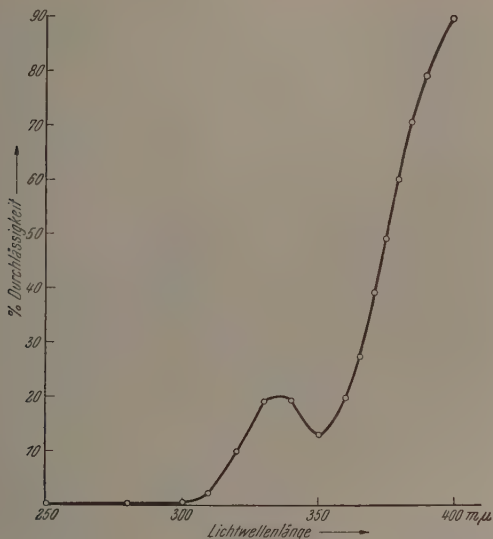


Abb. 1. Durchlässigkeitskurve von Antimon(V)bromid in Bromwasserstoffsäure.

Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure.

100,0 mg Antimon wurden in 25 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von 2 ml Brom-Bromwasserstoffsäure (10 ml Brom mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 100 ml aufgefüllt) gelöst, das Brom vorsichtig verdampft und auf 100 ml mit 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Diese Lösung enthält 1,000 mg Antimon pro ml. Von dieser Antimonlösung wurden jeweils mit einer geeichten Mikrobürette 2,00 ml in einen 50-ml-Kolben gegeben und mit Bromwasserstoffsäure verschiedener Konzentrationen aufgefüllt. Diese Lösungen enthalten somit stets $40\text{ }\mu\text{g}$ Antimon pro ml. Die Messung dieser Lösungen im Gerät Elko II wurde stets gegen eine entsprechende Blindlösung ohne Antimonzusatz durchgeführt.

Die nachstehenden Ergebnisse sind in der Abb. 2 graphisch dargestellt. Man ersieht daraus, daß oberhalb 28% HBr die Extinktion von der Säurekonzentration unabhängig ist. Man kann daher in einem relativ weiten Säurekonzentrationsbereich arbeiten.

Tabelle 1.

Meßbedingung: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter
S 38 E, (UV)-Kondensor II, 1-cm-Küvetten.

% Gehalt der Bromwasser- stoffsäure zum Auffüllen	Extinktion	% Gehalt der Bromwasser- stoffsäure zum Auffüllen	Extinktion
66,0	0,6556	32,6	0,6558
54,1	0,6554	28,8	0,6550
48,0	0,6558	19,2	0,5830
38,4	0,6556	9,4	0,3650
36,7	0,6554	1,9	0,0000

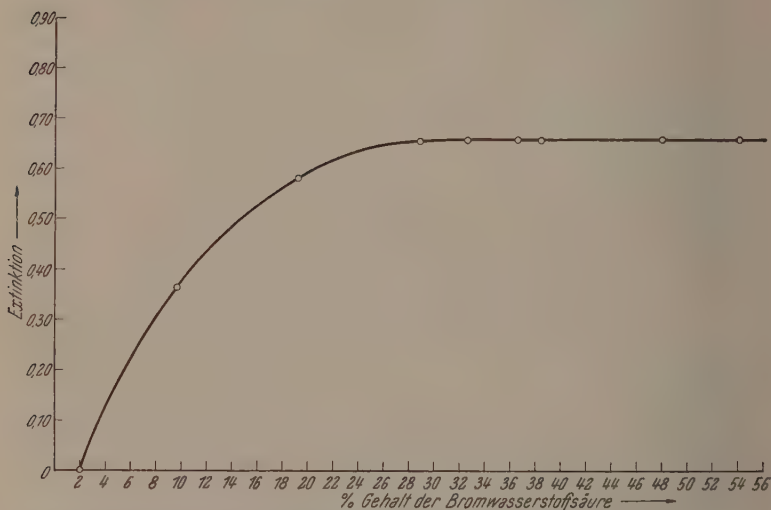


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von der Bromwasserstoffsäurekonzentration.

Einfluß verschiedener Säuren auf die Extinktion.

Für die praktische Ausführung ist es wichtig zu wissen, ob andere Säuren als Bromwasserstoffsäure, die durch bestimmte Eigenheiten des Analysenganges in Frage kommen, bei dieser Bestimmung wenigstens in kleinen Mengen anwesend sein dürfen. Hierzu wurde gleichbleibenden Antimonmengen jeweils Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zugefügt und mit 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Gemessen wurde wieder gegen eine analog hergestellte Blindlösung ohne Antimonzusatz. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Man sieht aus den vorstehend angeführten Werten, daß schon geringe Mengen Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure die Extinktion des Antimon(V)bromidkomplexes erheblich absinken lassen. Diese Säuren dürfen daher bei Ausführung solcher Messungen nicht anwesend sein.

Tabelle 2.
Meßbedingungen: siehe Tabelle 1.

Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes.

Nachdem so in großen Zügen die Reaktionsbedingungen festlagen, unter denen eine photometrische Bestimmung des Antimon(V)bromidkomplexes in

Bromwasserstoffsäure möglich ist, war noch zu prüfen, in welchem Konzentrationsbereich das *Lambert-Beersche* Gesetz gültig ist.

Dazu wurden kleine Konzentrationen (2,0 bis 10,0 μg Sb/ml) in 5-cm-Küvetten und größere Konzentrationen (100 bis 500 μg Sb/ml) in 0,1-cm-Küvetten photometrisch ausgewertet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.
Meßbedingungen: Elko II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, (UV)-Kondensor II.

μg Sb/ml	Schichtdicke cm	% Durchlässigkeit	Extinktionskoeffizient
2,00	5	68,55	0,01640
4,00	5	47,01	0,01639
10,00	5	15,15	0,01639
100	0,1	68,56	0,01639
300	0,1	32,24	0,01639
500	0,1	15,17	0,01638

Aus den hier angeführten Werten ist zu entnehmen, daß das *Lambert-Beersche* Gesetz in dem weiten Konzentrationsbereich von 2,0 bis 500 μg Antimon/ml gültig ist.

Aufstellung der Eichkurve.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden in der beschriebenen Weise steigende Mengen einer Antimon(V)bromidlösung in einen 50-ml-Kolben gegeben und anschließend mit 48%iger Bromwasserstoffsäure bis zur Marke aufgefüllt. Gemessen wurde gegen eine entsprechende Lösung

ohne Antimonzugabe. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Tabelle 4 wiedergegeben und in der Abb. 3 graphisch dargestellt.

Tabelle 4.
Meßbedingungen: siehe Tabelle 1.

ml Antimonstammlösung	$\mu\text{g Sb/ml}$	Extinktion
1,00	10,0	0,1639
2,00	20,0	0,3278
3,00	30,0	0,4917
4,00	40,0	0,6556
5,00	50,0	0,8196

zur Überprüfung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes zu entnehmen ist, besteht trotz der Messung an einer Absorptionskante unter den gewählten Meßbedingungen eine völlig lineare Beziehung im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen Konzentration und Extinktion. Das Verfahren ist daher sehr gut für photometrische Analysen ge-

eignet. Die Zeitbeständigkeit der Färbung ist sehr gut, denn sofort nach dem Auffüllen ist die Extinktion konstant und ändert sich auch innerhalb mehrerer Tage nicht.

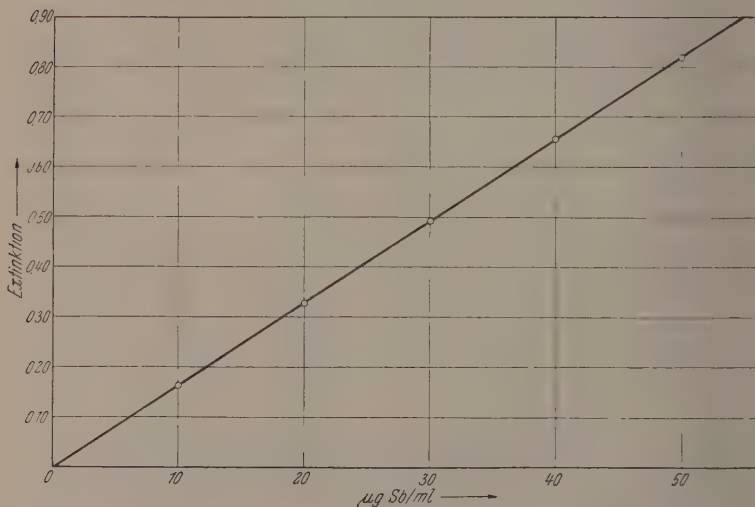


Abb. 3.

Die Frage inwieweit andere, mit Bromwasserstoffsäure unter Bildung gefärbter Komplexe reagierende Metalle die Farbreaktion mit Antimon stören, bedarf noch eingehender Untersuchungen, über die später berichtet werden wird.

Zusammenfassung.

Antimon(V)bromid reagiert mit konz. Bromwasserstoffsäure unter Bildung einer gelb gefärbten Komplexverbindung. Diese Farbreaktion eignet sich zur exakten photometrischen Antimonbestimmung. Die Extinktion der Lösung ist im Bereich von etwa $366 m\mu$ bei Einhaltung einer Mindestkonzentration von 28% HBr unabhängig von der Bromwasserstoffsäurekonzentration, wird aber schon von relativ kleinen Mengen Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure beeinträchtigt. Die Färbung bleibt tagelang konstant. Das *Lambert-Beersche* Gesetz ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen im Bereich von 2,0 bis $500 \mu g$ Sb/ml streng erfüllt.

Summary.

Antimony (V) reacts with concentrated hydrobromic acid to produce a yellow complex salt. This color reaction is suitable for the accurate photometric determination of antimony. The extinction of this solution is in the range of about $366 m\mu$ provided the concentration of hydrobromic acid is at least 28%, but independent of the hydrogen bromide content of the solution. Relatively small amounts of hydrochloric, phosphoric, or sulfuric acid interfere seriously however. The color remains constant for days. Under the specified conditions, the *Lambert-Beer* law holds strictly in the range 2.0 to $500 \mu g$ Sb/ml.

Résumé.

Le bromure d'antimoine-V réagit sur l'acide bromhydrique en formant un complexe de couleur jaune. Cette réaction colorée convient pour le dosage exact de l'antimoine. L'extinction de cette solution se produit dans la région d'environ $366 m\mu$; elle est indépendante de la teneur en acide bromhydrique pour une concentration minimum de 28% mais elle est déjà gênée par une quantité relativement faible d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique ou d'acide sulfurique. La coloration reste stable pendant des journées entières. La loi de *Lambert-Beer* est obéie dans les conditions du mode opératoire dans le domaine de 2,0 à $500 \mu g$ d'antimoine par ml.

Literatur.

¹ W. Nielsch und G. Böltz, Z. analyt. Chem. (im Druck); Analyt. Chim. Acta (im Druck).

Aus dem mikro-analytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

Beschreibung eines elektrischen Ofens mit automatischer Temperaturregelung für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher*.

Von

W. Schöniger.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Februar 1954.)

Mit der Entwicklung der direkten Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in organischen Verbindungen durch *Schütze*¹, beruhend auf ersten, von *Markert*² und *Hempel*³ ausgeführten Versuchen, war ein wesentlicher Fortschritt in der organischen Elementaranalyse erzielt worden. 1940 gelang es *Unterzaucher*⁴, aus diesem Verfahren eine maßanalytische Mikromethode zu entwickeln, so daß es nunmehr möglich ist, mit Einwaagen von 3 bis 5 mg Substanz den Sauerstoffgehalt organischer und auch anorganischer Verbindungen direkt blindwertfrei zu ermitteln.

Wie bekannt, beruht das Verfahren auf folgendem Prinzip: Die Substanz wird im Stickstoffstrom thermisch zersetzt, worauf man die Spaltprodukte über einen auf 1120° C erhitzten Kohlekontakt leitet; der Sauerstoff ist dann quantitativ in Form von Kohlenstoffmonoxyd vorhanden. Anschließend wird dieses mit Anhydro-Jodsäure (HJ_3O_8)⁵ bei 120° C zu Kohlenstoffdioxyd oxydiert, und das dabei entstandene Jod nach Absorption in Natronlauge und anschließender Oxydation zu Jodat maßanalytisch bestimmt.

Unterzaucher weist bereits in seiner ersten Publikation⁴ und auch später⁶ immer wieder darauf hin, daß für das Gelingen der mikroanalytischen Sauerstoffbestimmung die Apparatur blindwertfrei arbeiten muß. Dafür ist neben einer Reihe anderer Faktoren die Einhaltung einer konstanten Temperatur des Kohlekontakt-Ofens von ausschlaggebender Bedeutung. Die empirisch ermittelte optimale Reaktionstemperatur liegt

* Herrn Univ.-Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

bei 1120°C , die untere Grenze bei 1100°C . Diese Temperatur soll möglichst konstant gehalten werden, da Temperaturschwankungen über $\pm 5^{\circ}\text{C}$ bereits Blindwerte ergeben können und, sofern diese Schwankungen während der Ausführung einer Analyse auftreten, deren Gelingen in Frage stellen.

Im folgenden wird ein in unserem Laboratorium entwickelter Ofen mit Steuerungseinrichtung beschrieben, der es ermöglicht, dieser Forderung auch bei Spannungsschwankungen bis zu 20% gerecht zu werden.

Prinzip: Der Ofen ist mit zwei Heizwicklungen versehen und wird mit Niederspannung (36 V) betrieben. Zu diesem Ofen ist eine Hilfs-

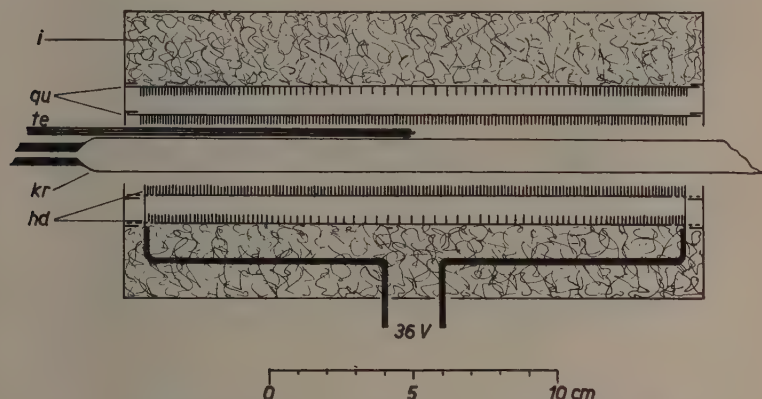


Abb. 1. *i* = Isolationsmaterial, *qu* = Quarzgutrohr, *hd* = Heizdraht, *te* = Thermoelement, *kr* = Kohlekontaktrohr.

heizung parallel geschaltet, deren Temperatur mittels eines Ausdehnungsstabes über ein Relais konstant gehalten wird.

Der Kontaktofen (Abb. 1). Um eine möglichst gleichmäßige Temperatur über die gesamte Ofenlänge zu erreichen, wird eine doppelte Heizdrahtwicklung verwendet. Ein auch von *Kirsten*⁷ empfohlenes Kanthal A 1-Band* ($4 \times 1\text{ mm}$, zirka $0,1\ \Omega/\text{m}$; 7 m) wird hochkant zu einer Spirale von 19 mm Innendurchmesser (zirka 110 Windungen) gewickelt. Diese Spirale wird in ein Quarzgutrohr gezogen, so daß sie sich im heißen Zustand nicht durchbiegen kann. Da die einzelnen Windungen nur zirka 0,8 mm voneinander entfernt sind, ist es nicht möglich, den an beiden Ofenenden durch die Abstrahlung verursachten Temperaturabfall durch engere Wicklungen an den Enden zu kompensieren. Zu diesem Zweck wird eine zweite Heizspirale verwendet, die aus dem gleichen

* Cr-Al-Co-Fe-Legierung, hergestellt von der Firma Kanthal Ab, Hallstahammer, Schweden, bis 1350°C verwendbar.

Material (9 m) hergestellt ist. Diese hat einen Innendurchmesser von 40 mm (70 Windungen) und wird ebenfalls in einem Quarzglasrohr befestigt. Zum Unterschied von der ersten Spirale wird sie jedoch vor dem Einbau so gestreckt, daß die einzelnen Windungen der Spirale an den Enden dicht beieinander liegen, während der Abstand in der Mitte größer ist.

Beide Quarzröhren werden, wie aus der Abbildung hervorgeht, zentrisch übereinander geschoben, dazwischen befindet sich kein Isoliermaterial. Die Heizspiralen sind parallel geschaltet, die Stromzuführung von den Ofenklemmen zu den Spiralen erfolgt über vierfach übereinander verschweißtes Kanthal A 1-Band. Das Ofengehäuse hat einen Durch-

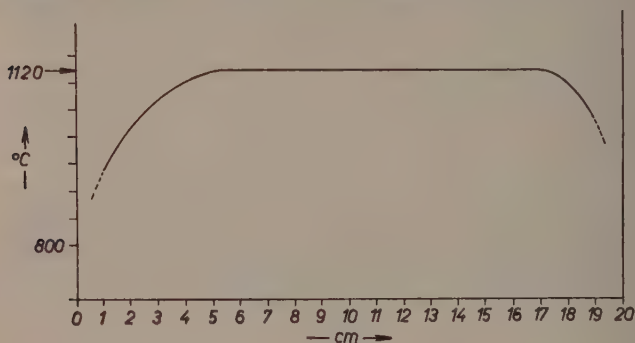


Abb. 2.

messer von zirka 100 mm und ist 200 mm lang. Der Raum zwischen der äußeren Quarzröhre und der Gehäusewand ist locker mit reinstem Asbest oder besser noch mit Quarzwolle zu füllen.

Auf völlige Eisenfreiheit des verwendeten Isoliermaterials ist besonders zu achten, da nach unseren Erfahrungen schon geringe Eisenspuren ein frühzeitiges „Durchbrennen“ der Stromzuführungsdrähte verursachen.

Dieser Ofen benötigt zirka $1\frac{1}{2}$ Stunde, um die geforderte Temperatur von 1120°C zu erreichen. Die Temperaturverteilung über die gesamte Ofenlänge (gemessen mit einem Thermoelement in einem Quarzrohr) geht aus Abb. 2 hervor.

Die Steuerungseinrichtung (Abb. 3). Der Kontaktofen ist an die Sekundärseite eines Transformators (36 V, 35 Amp.)* angeschlossen. Vor diesem befindet sich ein Regeltransformator (0 bis 250 V, 6 Amp.)**, mit dessen Hilfe die Primärspannung des Ofentransformators variiert

* Moser-Glaser u. Co. A. G., Muttensz bei Basel, Typ K 1,25/Leistung 1,25 KVA.

** E. Lapp u. Co., Zürich, Typ TR/Leistung 1500 VA.

werden kann. (Es sei bemerkt, daß dieser zweite Transformator nicht unbedingt nötig ist.) An der Primärseite des Regeltransformators ist die Hilfsheizung parallel angeschlossen⁸. Sie besteht aus einem Messingstab, auf dem ein Heizdraht isoliert aufgewickelt ist. Zur Isolation können mehrere Lagen dünnen Asbestpapiers oder Glasgewebe verwendet werden. Der Messingstab ist an beiden Enden konisch ausgedreht und lagert zwischen dem Schaltstift eines „microswitch“* und der Spitze einer Stellschraube. Die Führung der Stellschraube und der Schalter sind starr miteinander verbunden. Der Schalter betätigt ein Relais**. Je nach Stellung des Relais wird nun die Hilfsheizung — und somit auch der parallel geschaltete Kontaktfen — entweder direkt mit 220 V geheizt, oder mit einem Bruchteil der Netzspannung, da ein zweiter Stromkreis über einen Schiebewiderstand ($90\ \Omega$, 4 Amp.) geleitet wird. Diese Steuerungseinrichtung wird am besten in einem Gehäuse befestigt, um sie vor direktem Luftzug zu schützen***.

Das Einstellen der geforderten Temperatur von 1120°C wird ein für allemal wie folgt vorgenommen: Der Schiebewiderstand wird zur Hälfte vorgelegt, durch den Kontaktfen ein an einem Ende verschlossenes Stück Quarzrohr gesteckt und in dieses ein Thermoelement (Pt—Pt/Rh) so eingeführt, daß sich dessen Lötstelle ungefähr in der Ofenmitte befindet.

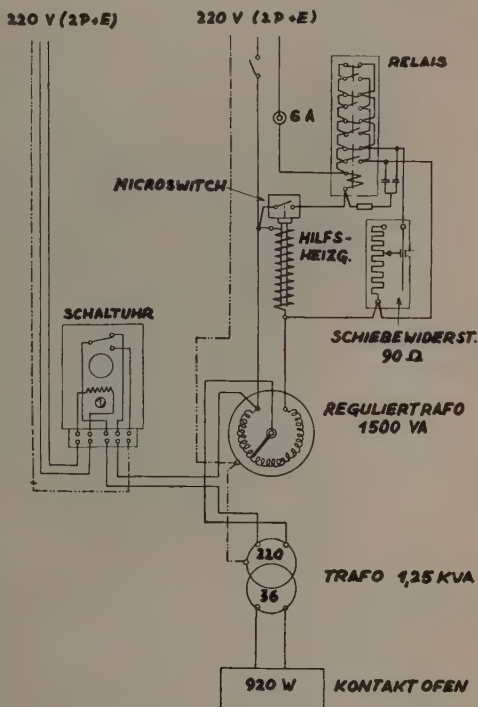


Abb. 3.

* Microswitch, Div. of Minneapolis-Honeywell Regulator Co., Freeport, Ill., USA.

** Brown Boveri, Typ P 8 a r m.

*** Die Steuerungseinrichtung wird von der Fa. Dr. ing. chem. H. Hösli, Bischofszell, Schweiz, hergestellt.

Die Stellschraube der Steuerungseinrichtung ist möglichst weit herausgedreht. Sobald zirka 1100°C erreicht sind, zieht man die Stellschraube soweit an, bis der Schalter und durch ihn das Relais betätigt wird. Dadurch wird erreicht, daß der Kontaktofen — ebenso wie die Hilfsheizung — nicht mehr mit 220 V, sondern mit der durch den Schiebewiderstand

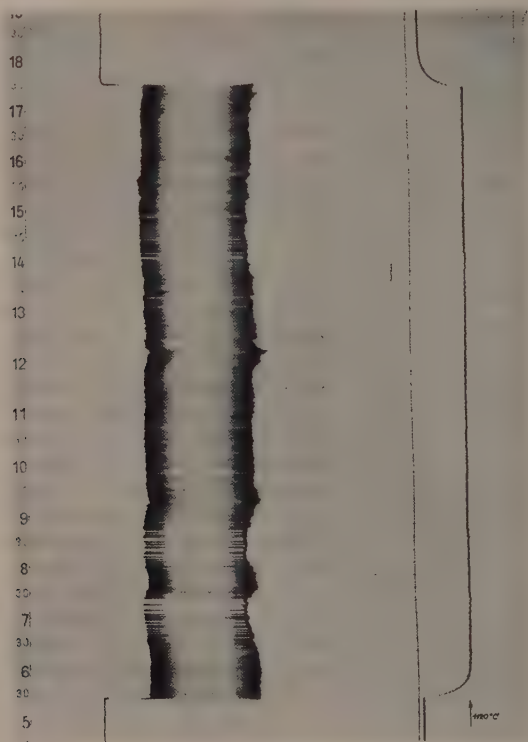


Abb. 4.

Rechts Temperaturkurve, links Spannungskurve (volle Netzspannung bzw. reduzierte Spannung).

reduzierten Spannung geheizt wird. Nach 20 bis 30 Sekunden hat sich die Temperatur der Hilfsheizung soweit erniedrigt, daß durch die dadurch bedingte Kontraktion des Messingstabes der Schalter betätigt wird, und die Heizung wieder mit der vollen Netzspannung erfolgt. Mit dem Schiebewiderstand wird die Netzspannung nur soweit reduziert, daß beim Heizen über den zweiten Stromkreis die Temperatur des Kontaktofens innerhalb der zulässigen Schwankung von $\pm 5^{\circ}\text{C}$ abnimmt. Man

erhitzt einige Stunden und „spielt“ durch Betätigen der Stellschraube die Temperatur genau auf 1120°C ein.

Nach dem Zusammenbau der ganzen Apparatur wird das Thermo-element in den Kontaktofen neben das Quarzrohr eingeführt und fixiert (vgl. Abb. 1).

Der Vorteil der beschriebenen Anordnung ist, daß der Kontaktofen immer unter Spannung steht und nie ganz ausgeschaltet wird. Dadurch wird eine größtmögliche Konstanz der Temperatur erreicht. Die geringen Schwankungen, die bei den einzelnen Schaltungen zu beobachten sind, treten *im* Quarzrohr und somit im Kohlekontakt nicht auf. Sie sind darauf zurückzuführen, daß sich die Lötstelle des Thermoelementes in unmittelbarer Nähe des freien Heizdrahtes befindet und praktisch dessen Temperaturänderungen anzeigt.

In Abb. 4 sind die, mittels eines Thermo- bzw. Spannungsschreibers an einem Tag aufgenommenen Temperatur- bzw. Spannungskurven dargestellt. Es wurde mit Absicht ein Tag ausgewählt, an dem große Netzschwankungen auftraten, um die Zuverlässigkeit der Steuerungseinrichtung unter Beweis zu stellen.

Schließlich sei erwähnt, daß es vorteilhaft ist, den Kontaktofen auch über Nacht unter Spannung zu lassen. Um aber die Heizwicklung weitestgehend zu schonen, ist es empfehlenswert, die Spannung und somit auch die Temperatur über Nacht zu reduzieren. Dies kann entweder von Hand mittels des eingebauten Regeltransformators oder automatisch mittels einer Schaltuhr (siehe Abb. 3) durch Herabsetzen der Spannung auf 127 V erfolgen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Kontaktofen für die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffes nach *Unterzaucher* beschrieben, der mit 36 V betrieben wird und über mindestens $\frac{2}{3}$ der Ofenlänge die geforderte Temperatur von 1120°C hat. Die Konstanthaltung der Ofentemperatur wird durch eine parallel geschaltete Hilfsheizung erreicht, die über ein Relais auf konstanter Temperatur gehalten wird und den Kontaktofen automatisch steuert.

Summary.

A description is given of a contact furnace for the microanalytical determination of oxygen by the *Unterzaucher* method. It operates at 36 volts and yields the required temperature of 1120° over at least $\frac{2}{3}$ of its length. The furnace temperature is kept constant by means of an auxiliary heating element, connected in parallel, which is maintained at constant temperature through a relay, and automatically controls the contact furnace.

Résumé.

On décrit un four-programme pour le micro-dosage de l'oxygène d'après *Unterzaucher*; il fonctionne sous 36 V et les $\frac{2}{3}$ au moins de la longueur du

four sont maintenus à la température exigée de 1120° C. La température constante est maintenue grâce à une résistance chauffante montée en dérivation qui, par l'intermédiaire d'un relais maintient automatiquement le four en thermostat.

Literatur.

- ¹ *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 241, 245 (1939).
- ² *F. Markert*, Diss. Techn.-Hochschule Dresden 1904.
- ³ *W. Hempel*, Gasanalytische Methoden. S. 364. Braunschweig: Vieweg u. Sohn. 1913.
- ⁴ *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
- ⁵ *J. Unterzaucher*, Analyst **77**, 584 (1952).
- ⁶ *J. Unterzaucher*, Mikrochem. **36/37**, 706 (1951); Ind. chim. Belg. **18**, 15 (1952); Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 71 (1953).
- ⁷ *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **25**, 805 (1953).
- ⁸ *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 150 (1943).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Nachweis des Stickstoffes in organischen und anorganischen Verbindungen nach dem Prinzip von Lassaigne*.

Von

Gerald Kainz und Ferdinand Schöller.

(Eingelangt am 22. Februar 1954.)

Beim organischen Arbeiten ist es oftmals wünschenswert, eine Substanzprobe schnell und zuverlässig auf Stickstoff prüfen zu können, insbesondere dann, wenn man eine stickstoffhaltige Gruppe eingeführt oder entfernt hat. Meist wird dafür neben einigen anderen, weniger gebräuchlichen Nachweisen¹⁻⁴ die *Lassaignesche* Probe⁵ verwendet. Hierzu schließt man die organische Substanz mit Kalium auf und weist das gebildete Cyanid nach. Bezüglich des Anwendungsbereiches dieser Probe bestehen jedoch gewisse Unstimmigkeiten. So versagte sie nach *H. Fischer*⁶ bei Pyrrolderivaten oder war erst nach mehrstündigem Zuwarten — in Form der Berlinerblaureaktion — definitiv verwertbar. Daher ist vielfach die Meinung verbreitet, daß die *Lassaignesche* Probe nicht allzu empfindlich und verläßlich sei (vgl. z. B. *H. Fischer*⁶, *Feist*⁷, *Tschirch*⁸).

Wir haben uns nun im Zusammenhange mit unseren Arbeiten über den Kaliumaufschluß die Aufgabe gestellt, die *Lassaignesche* Probe bezüglich ihres Anwendungsbereiches und ihrer Empfindlichkeit eingehender zu untersuchen.

1. Nachweis des Stickstoffes in organischen Verbindungen.

a) *Der Aufschluß*: Um den Stickstoff der organischen Substanz in Cyanid überzuführen, sind verschiedene Aufschlußmittel und Methoden angegeben worden. Wie aus der umstehenden Tabelle 1 hervorgeht, wird als Aufschlußmittel meist Kalium oder Natrium verwendet. Es wurden auch verschiedene Aufschlußmischungen vorgeschlagen, bei denen das Alkalimetall sekundär — nach starkem Erhitzen des Gemisches — entsteht.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstage gewidmet.

Tabelle 1.

Aufschlußmittel	Autoren
Kalium	<i>Lassaigne</i> ⁵ , <i>Bach</i> ⁹ , <i>Zellner</i> ¹⁰ , <i>Schirmer</i> ¹¹ , <i>Feigl</i> ¹²
Kalium + Eisen	<i>Jacobsen</i> ¹³ , <i>Täuber</i> ¹⁴ , <i>Robertson</i> ¹⁵
Natrium	<i>Kehrer</i> ¹⁶ , <i>Miceli</i> ¹⁷ , <i>Tucker</i> ¹⁸ , <i>Gettler</i> ¹⁹ , <i>Emich</i> ¹
Magnesium + Kaliumcarbonat	<i>Castellana</i> ²⁰ , <i>Flieringa</i> ²¹ , <i>Baker</i> ²²
Zink + Kaliumcarbonat	<i>Middleton</i> ²³
Dextrose + Natriumcarbonat	<i>Wilson</i> ²⁴

Nach unseren Erfahrungen ist Kalium das geeignetste Aufschlußmittel, da es sehr reaktionsfähig ist und bereits bei relativ niedrigen Temperaturen mit organischen Substanzen reagiert. Doch auch bei Verwendung von Kalium ist es wichtig, wie man den Aufschluß durchführt. Bisher dürfte so mancher Aufschluß deshalb negativ ausgefallen sein, weil leichtflüchtige Substanzen oder Spaltprodukte aus dem Reaktionsröhrchen entweichen konnten, bevor das Kalium überhaupt geschmolzen bzw. die erforderliche Reaktionstemperatur erreicht hatte. Um dies zu verhindern, distanzieren wir das Kalium mittels eines dünnen Glasstäbchens von der Substanz und lassen es erst dann zur Substanz gelangen, wenn es auf 600 bis 700° erhitzt ist. Außerdem arbeiten wir im geschlossenen Röhrchen. Diese Methodik bewährt sich schon seit längerem auch beim quantitativen Kaliumaufschluß (*Bürger*²⁵, *Zimmermann*²⁶, *Kainz*²⁷). Die Erfahrung zeigte, daß der Aufschluß um so leichter durchzuführen ist, je kleiner die aufzuschließende Substanzmenge ist. Allerdings ist hierbei eine untere Grenze durch die Empfindlichkeit des Cyanidnachweises gesetzt. Nach diesem Gesichtspunkt waren daher im folgenden die Nachweismethoden für Cyanid zu überprüfen.

b) *Nachweis des Cyanids*: Zur Erkennung des durch Aufschluß gebildeten Cyanids stehen eine Reihe von Nachweismethoden zur Verfügung, doch wurden in Verbindung mit dem Aufschluß lediglich die Berlinerblau-, bzw. die Benzidinblaureaktion verwendet (weitere Cyanidnachweise: z. B. *Feigl*²⁸, *Kolthoff*²⁹, *Asmus*³⁰). Ganz allgemein zeigt sich, daß die Empfindlichkeit der angeführten Reaktionen durch den relativ hohen Salzgehalt der Aufschlußlösung wesentlich herabgesetzt wird (*Kolthoff*²⁹, *Vorländer*³¹). So ist es erklärbar, daß bei manchen Autoren⁶ die Berlinerblaureaktion erst nach 24 Stunden positiv ausfiel. Dazu kommt noch, daß sich der oft relativ kleine Cyanidgehalt in einem größeren Volumen befindet, wodurch infolge der hohen Verdünnung die Nachweisgrenze unterschritten wird.

In letzter Zeit haben sich, zufolge der grundlegenden Arbeiten von *Feigl*, immer mehr die Nachweisreaktionen auf Filterpapier durchgesetzt. In Verbindung mit dem Kaliumaufschluß bewährte sich ganz hervorragend der Cyanidnachweis als Benzidinblau (Ausführungsform nach

*Feigl*¹²). Hierbei wird das gesamte Cyanid in Form von Blausäure aus der Lösung ausgetrieben, an einer relativ kleinen Fläche des Reagenspapieres angereichert und nachgewiesen. Die Benzidinblaureaktion ist im vorliegenden Fall für Cyanid spezifisch, da störende Stoffe (Oxydationsmittel) beim Aufschluß vollständig reduziert werden. 0,5 µg Cyanid sind noch gut erkennbar.

c) *Anwendungsbereich*: Um einen Überblick über den Anwendungsbereich des Verfahrens, sowie über das Ausmaß der Cyanidbildung zu gewinnen, haben wir das Cyanid nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch quantitativ bestimmt*. Tabelle 2 gibt einen Auszug der untersuchten Substanzen.

Tabelle 2.

Verbindungs-klasse	Substanz	Cyanidbildung in Prozenten
Aminoverbindungen	Aminobenzoessäure	101
	Anisidin	100
	Phenylendiamin	99
	Sulfanilsäure	100
	Benzidindihydrochlorid	98
	Glycin	98
	Alanin	100
	Tryptophan	100
	Diphenylamin	101
	Acetanilid	100
	Dimethylanilin	98
Hydrazoverbindungen	Hydrazobenzol	95
Azoverbindungen	Azobenzol	88
	Benzolazonaphthol	76
	Aminoazobenzol	83
	Azomesitylen	90
	Azotoluol	93
Nitrosoverbindungen	Nitrosonaphthol	98
Nitroverbindungen	Nitrobenzoessäure	64
	Chlordinitrobenzol	59
	Pikrinsäure	57
Heterocyklen mit einem Ringstickstoff	Nicotinsäurehydrochlorid	100
	Oxychinolin	101
	Isatin	100
	Chinaldinsäure	99
	Carbazol	94
	Indolessigsäure	96

* Die Bestimmung erfolgte argentometrisch nach *Liebig-Denigès*, nachdem das Cyanid aus der angesäuerten Aufschlußlösung als Blausäure in vorgelegte Lauge abdestilliert worden war.

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Verbindungs-klasse	Substanz	Cyanidbildung in Prozenten
Heterocyclen mit zwei Ring- stickstoffen	Acetyl-phenyl-pyrazolin	82
	Phenyl-methyl-pyrazolon	84
	Antipyrin	98
	Phenyl-imidazol	86
	Pikrolonsäure	70
Heterocyclen mit mehreren Ringstickstoffen	Nitron	92
	Guanin	84
	Barbitursäure	99
	Harnsäure	100
	Alloxan	98
Harnstoffderivate	Harnstoff	49
	Phenylsemicarbazid	60
Hydrazide, Hydrazone	Benzylhydrazid	50
	Benzophenohydrazon	28
	Benzophenohydrazon +	66
	Glucose	

Es ist überraschend, daß so viele Substanzen, wie aliphatische und aromatische Amine, Aminosäuren, Oxime, Heterocyclen mit einem Ringstickstoff, also auch der Großteil der Alkaloide, *quantitativ* Cyanid bilden.

Daneben gibt es aber auch Verbindungen, die nicht quantitativ Cyanid bilden. Hierzu gehören erstens Substanzen, die die Tendenz haben, Stickstoff abzuspalten. Die Ausbeute an Cyanid ist hierbei abhängig von der Zersetzungstemperatur. So ergeben die relativ stabilen aromatischen Azoverbindungen 70 bis 90% Cyanid. Hingegen liefern die als relativ instabil bekannten Diazoniumsalze 5 bis 10% Cyanid*. Die einzige Ausnahme, wo die *Lassaiguesche* Probe versagt, sind Verbindungen, die schon bei Zimmertemperatur oder bei schwach erhöhter Temperatur quantitativ Stickstoff abspalten, so z. B. aliphatische Azoverbindungen. Solche Verbindungen sind jedoch auch nach der *Dumas-Methode* schwer erfaßbar.

Pyrazole, Imidazole und Triazole reagieren zu 80 bis 90%. Nitroverbindungen liefern 50 bis 70% ihres Stickstoffgehaltes an Cyanid. Die beim Schmelzen mit Kalium stattfindende Reduktion der Nitroverbindungen verläuft wahrscheinlich über Zwischenprodukte, die zum Teil Stickstoff abspalten.

Keine quantitative Cyanidbildung war zweitens zu erwarten bei Verbindungen, die an einem Kohlenstoffatom zwei oder mehrere Stick-

* Diese Feststellung wurde mit Diazoniumsalzen der Anthrachinonreihe gemacht. Zur Erhöhung der Ausbeute an Cyanid ist es zweckmäßig, die Diazoniumsalze vor dem Stickstoffnachweis in die beständigeren Diazotate überzuführen.

stoffatome besitzen. Hierbei bildet nämlich nur der an Kohlenstoff gebundene Stickstoff Cyanid, während der übrige Stickstoff vom Kalium abgebunden wird. Daher ergeben Harnstoff und Hydrazinderivate etwa 50%, Azidverbindungen 30% Cyanid. Um in diesen Fällen die Ausbeute an Cyanid zu steigern, versuchten wir, auch den in Form einer Kalium-Stickstoffverbindung vorliegenden Stickstoff in Cyanid überzuführen. An sich wäre dazu ein Zusatz von Kohlenstoff und Erhitzen auf 800 bis 900° nötig. Uns schien es einfacher, in der Aufschlußprobe Kaliumcarbid (durch Zusatz von organischer Substanz, wie Glucose) zu erzeugen. Dieses setzt sich schon bei tieferer Temperatur mit den Kalium-Stickstoffverbindungen zu Cyanid um. Dadurch konnte die Ausbeute an Cyanid wesentlich erhöht werden. Ratsam ist Glucosezusatz ferner bei Ketohydrazonen, die durch Kaliumhydroxyddämpfe beim Aufschluß zum Teil Hydrazin abspalten³². Bei Glucosezusatz lassen sich 60 bis 70% des Hydrazonstickstoffes nachweisen.

Bei schwefelhaltigen Substanzen entsteht neben Cyanid auch Sulfid. Manche Autoren^{13,14} berichten über gleichzeitige Bildung von Rhodanid. Wie wir festgestellt haben, trifft dies nicht zu, sofern genügend Kalium verwendet wird*. Da Sulfid den Nachweis von Cyanid stört, wird es durch Zugabe von Cadmiumsalz abgebunden.

d) *Zur untersten Grenze des Substanzbedarfes:* Wie oben aufgezeigt wurde, lassen sich durch Destillation noch 0,5 µg Cyanid einwandfrei nachweisen. Verwendet man zum Aufschluß der organischen Substanz das handelsübliche Kalium, so findet man überraschenderweise selbst bei stickstofffreien Substanzen einen Blindwert von 3 bis 4 µg Cyanid. Da dieser Blindwert die hohe Empfindlichkeit des Cyanidnachweises illusorisch gemacht hätte, suchten wir nach dessen Ursache. Dabei stellten wir fest, daß der Blindwert vom Paraffinöl herrührt, worin das Kalium aufbewahrt wird**. Paraffinöl enthält stets in sehr geringer Menge Stickstoffverbindungen (vgl. *Ullmann*³⁴), die zum Teil mit Kalium reagieren und dann mit Petroläther nicht wegpülbar sind.

Die Eliminierung des Blindwertes gelang schließlich durch Ablösen der verunreinigten äußeren Schichten in Alkohol-Petroläther. Die Aufbewahrung des Kaliums muß in Petroläther erfolgen, der durch Destillation über Kalium gereinigt wurde.

* Hingegen kann sich *nachträglich* in der Aufschlußlösung Rhodanid bilden, wenn das Sulfid in Anwesenheit von Cyanid oxydiert wird (vgl. *Kainz*³³). Diese Tatsache kann man auch zum Cyanidnachweis benützen. Als Oxydationsmittel bewährte sich Eisen-III-ammonium-alaun in saurer Lösung. Da jedoch die nachzuweisende Rhodanidmenge auf die gesamte Lösung verteilt ist, ist dieser Nachweis nicht so empfindlich wie die Benzidinblauprobe am Papier.

** Dieser Blindwert war bei allen uns zugänglichen Kaliumproben feststellbar.

Bei Verwendung des gereinigten Kaliums kann als unterste Grenze des Substanzbedarfes etwa $50\text{ }\mu\text{g}$ Substanz — dies entspricht der Menge für einen Mikroschmelzpunkt nach *Kofler* — festgesetzt werden. Der Stickstoffnachweis ist hierbei völlig einwandfrei, sofern die Substanz mindestens 1% Stickstoff enthält.

2. Nachweis des Stickstoffes in anorganischen Verbindungen.

Nach den Befunden bei Harnstoffderivaten und organischen Hydrazinen war zu erwarten, daß man in gleicher Weise auch den Stickstoff in anorganischen Verbindungen erfassen könnte. Beim Aufschluß anorganischer Stickstoffverbindungen bilden sich ebenfalls zum Teil Kalium-Stickstoffverbindungen; setzt man dem Aufschluß Kaliumcarbid zu (aus Glucose + Kalium), so reagieren diese zu Cyanid weiter. Die Ausbeute an Cyanid beträgt bei NO-Verbindungen 10 bis 20%, bei NH-Verbindungen 70 bis 90% des anorganischen Stickstoffes. Auf diese Weise konnte der Stickstoff in Nitraten, Nitriten, Ammoniumsalzen, Amiden, Imiden, Hydraziden und Aziden nachgewiesen werden. Elemente, die bei höherer Temperatur zusätzlich Stickstoff aus der Luft aufnehmen können (z. B. Eisen, Magnesium) stören bei der vorgeschlagenen Aufschlußmethode nicht in merklicher Weise.

Experimenteller Teil.

Reagenzien.

Kalium: In Scheiben von etwa 3 mm Stärke geschnitten und in Petroläther aufbewahrt (vgl. *Kainz*²⁷). Reinigungslösung für Kalium: Petroläther, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind. Spülflüssigkeit: Petroläther, der über Kalium gekocht und abdestilliert ist.

Glucose oder Rohrzucker: fein gepulvert.

Essigsäure: 10%ige, wäßrige Lösung; Tropfpipette.

Cadmiumsulfat: 5%ige, wäßrige Lösung; Tropfpipette.

Reagenspapier für Cyanid: Zu dessen Herstellung werden Streifen von etwa 2 cm breitem Filterpapier (z. B. Schleicher & Schüll Nr. 2043) durch Einlegen (2 bis 3 Minuten) in Benzidinlösung getränkt; Benzidinlösung: 20 mg Benzidinacetat in 100 ml Wasser oder 12 mg Benzidin in 100 ml Alkohol. Das auf diese Weise präparierte Reagenspapier wird waagrecht getrocknet und in einer dunklen, verschlossenen Flasche aufbewahrt, da es sich an Licht allmählich verfärbt.

Kupfer-II-acetat: 0,3%ige, wäßrige Lösung; Tropfpipette.

Apparatives.

Aufschlußröhrchen: Einseitig verschmolzenes Glasrohr von 6 mm Innendurchmesser und 70 mm Länge; aus Jenaerglas (Blaustrich).

Zersetzungsapparatur: Diese besteht aus einem Erlenmeyerkolben (25 ml), in den ein doppelt durchbohrter Korkstopfen eingesetzt ist. In den Bohrungen des Korks befinden sich ein kleiner Trichter und ein abgewinkeltes Ansatzstück zur Vakuumpumpe.

Ein-Kugelrohr: Kugeldurchmesser: 30 mm; Länge des Ansatzrohres: 100 mm; aus Jenaerglas (Rotstrich). Zur besseren Handhabung ist am Ende des Ansatzrohres ein Gummistopfen angebracht.

Ausführung des Stickstoffnachweises.

Organische Substanzen.

Etwa 50 µg organische Substanz werden mittels eines Spatels auf den Boden des Aufschlußröhrchens gebracht*. In gewissen Fällen (vgl. allgemeiner Teil) setzt man noch 1 bis 2 mg Glukose zu. Sodann reinigt man ein Stück Kalium (etwa $3 \times 3 \times 7$ mm) in Alkohol-Petroläther, spießt es auf einen dünnen, 1 cm langen Glasstab auf und läßt es mit dem Glasstab voran zur Substanz gleiten. Das Aufschlußröhrchen wird am Gebläse zugeschmolzen. Der Aufschluß erfolgt mittels eines Mikrobrenners, indem man zuerst das Kalium — bei waagrecht gehaltenem Röhrchen — erhitzt, bis grüne Dämpfe auftreten. Bei schräg gehaltenem Röhrchen schmilzt man das Kalium zur Substanz hinab**. Vorsichtshalber ist der Aufschluß hinter einem Schutzschirm durchzuführen. Die Reaktion erfolgt bei diesen geringen Substanzmengen unmerklich, der entstehende Überdruck ist gering.

Nach dem Erkalten bricht man die Spitze des Röhrchens ab und schneidet es oberhalb der Kaliumzone entzwei. Nach Anritzen mit einem Glasmesser bricht man den mit Kalium bedeckten Glasteil in zwei Teile. Diese gibt man in den Erlenmeyerkolben der Zersetzungs-vorrichtung. Nach dem man den Kork mit Trichter und Absaugrohr aufgesetzt hat, läßt man — unter schwachem Durchsaugen von Luft — 2 ml Wasser zum Aufschluß zulaufen. Da der bei der Zerstörung des Aufschlusses entstehende Wasserstoff sofort abgesaugt wird, kommt es kaum zu dessen Entzündung.

Die erhaltene Aufschlußlösung bringt man mittels eines Trichters in das Ein-Kugelrohr und spült kurz nach. Nach Zugabe von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit 10%iger Essigsäure neutralisiert und mit 1 ml übersäuert. Bei schwefelhaltigen Substanzen setzt man 0,5 ml Cadmiumsulfatlösung zu. Nach Einbringen einer Glaskugel preßt man das mit Kupferacetat befeuchtete Benzidinpapier gegen die Ansatzöffnung und erhitzt langsam. Bei Anwesenheit von Cyanid tritt alsbald ein blauer Fleck auf. Hinzuzufügen ist noch, daß Wasserdampf nicht

* Sind nur Spuren von Stickstoff in der Probe vorhanden, muß man entsprechend mehr Substanz verwenden (maximal bis zu 10 mg im geschlossenen Röhrchen).

** Bei Substanzen, die sich thermisch leicht unter Stickstoffabspaltung zersetzen (Diazoniumsalze), ist es besser, das stark erhitzte Kalium in einem Zuge zur Substanz zu bringen (durch Aufklopfen des lotrecht gehaltenen Aufschlußröhrchens).

auf das Reagenspapier gelangen soll, da hierdurch Benzidinblau zerstört wird. Auch wird der Farbfleck durch Sonnenlicht allmählich ausgebleicht, ist aber im Dunklen lange Zeit beständig.

Anorganische Substanzen.

Die anorganische Substanz wird unter Zusatz von 1 bis 2 mg Glukose, wie oben angegeben, aufgeschlossen. Der Stickstoffnachweis erfolgt in gleicher Weise wie bei organischen Substanzen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird die *Lassaiguesche* Probe zu einem möglichst zuverlässigen Nachweis des Stickstoffes in organischen und anorganischen Verbindungen ausgebaut. Zum Aufschluß der Substanz wird eine Methodik verwendet, die auch beim quantitativen Kaliumaufschluß zum Erfolg geführt hat. Zum Nachweis des gebildeten Cyanids bewährte sich hervorragend die Benzidinblaureaktion nach *Feigl*. Der Substanzbedarf beträgt etwa 50 μg ; dies entspricht der Substanzmenge, die für einen Mikroschmelzpunkt nach *Kofler* erforderlich ist. 0,5 μg Stickstoff sind noch einwandfrei nachweisbar. Negativ verläuft der Nachweis lediglich bei Substanzen, die bereits bei Zimmertemperatur quantitativ Stickstoff abspalten. Die Cyanidbildung wurde auch mengenmäßig untersucht und festgestellt, daß sehr viele organische Verbindungen quantitativ Cyanid bilden. Der Nachweis des Stickstoffes in anorganischen Verbindungen gelang durch Zusatz von carbidbildenden Substanzen, wie Glucose, zum Kaliumaufschluß.

Summary.

The *Lassaigie* test has been developed into a very reliable method for the detection of nitrogen in organic and inorganic compounds. The sample is disintegrated by a method which has also proved effective in the quantitative potassium decomposition. The *Feigl* benzidine blue reaction is well suited for the detection of the resulting cyanide. About 50 μg is required for the test; this corresponds to the quantity needed for a micro melting point by the *Kofler* procedure. As little as 0.5 μg can be successfully detected. The test fails only with materials which lose their nitrogen quantitatively even at room temperature. The cyanide formation was tested quantitatively also and it was found that numerous organic compounds yield cyanide quantitatively. The detection of nitrogen in inorganic substances was accomplished by adding carbide-forming materials such as glucose to the potassium fusion mixture.

Résumé.

L'essai de *Lassaigie* a été mis au point pour une recherche sûre de l'azote dans les composés organiques et minéraux. Une méthode est employée pour

la mise en solution de la substance qui a conduit aussi par la suite à la mise en solution totale du potassium. Pour la recherche du cyanure formé, la réaction de *Feigl* au bleu de benzidine se confirme au premier chef. Le poids de substance nécessaire est d'environ $50\text{ }\mu\text{g}$ ce qui est conforme à la quantité voulue d'après *Kofler* pour la prise du micro-point de fusion. $0,5\text{ }\mu\text{g}$ est encore décelable d'une manière certaine. La recherche ne s'avère négative que pour les substances qui libèrent déjà quantitativement l'azote dès la température ordinaire. La formation de cyanure a été observée plusieurs fois et il a été prouvé que de très nombreux dérivés organiques se convertissent quantitativement en cyanures. La recherche de l'azote dans les composés minéraux a réussi à la mise en solution par le potassium à l'aide de corps formant des carbures comme le glucose.

Literatur.

- ¹ *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 106. München: J. F. Bergmann. 1931; siehe auch *H. Brach* und *E. Lenk*, Chem.-Ztg. **35**, 1180 (1911).
- ² *E. L. Bennett* und *C. Nieman*, Analyt. Chemistry **21**, 1582 (1949).
- ³ *F. v. Konek*, Z. angew. Chem. **17**, 771 (1904).
- ⁴ *E. Donath*, Mh. Chem. **11**, 15 (1890).
- ⁵ *J. L. Lassaigne*, C. r. acad. sci., Paris **16**, 387 (1843); Ann. Chem. **48**, 367 (1843).
- ⁶ *H. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1325 (1918); siehe auch Z. Biologie **65**, 180 (1915).
- ⁷ *F. Feist* und *E. Stenger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1559 (1902); siehe auch *E. A. Kehrler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2525 (1902).
- ⁸ *A. Tschirch* und *A. B. Stevens*, Arch. Pharmaz. **243**, 519 (1905); Pharmaz. Zentralhalle **1905**, 501; *A. Tschirch* und *E. Schereschewsky*, Arch. Pharmaz. **243**, 363 (1905); *A. Lemberg*, Ann. Chem. **477**, 236 (1930).
- ⁹ *A. Bach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 227 (1908).
- ¹⁰ *H. Zellner*, Pharmaz. Ztg. **57**, 979 (1912); durch Chem. Zbl. **1913**, I, 462.
- ¹¹ *W. Schirmer*, Arch. Pharmaz. **250**, 233 (1912).
- ¹² *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests. 3. Aufl., S. 316. New York: Elsevier Publishing Company, Inc. 1947.
- ¹³ *O. Jacobsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2318 (1879).
- ¹⁴ *E. Täuber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3150 (1899).
- ¹⁵ *J. B. Robertson*, J. South Afric. Chem. Inst. **20**, 17 (1937); durch Chem. Zbl. **1937**, I, 4135.
- ¹⁶ *E. A. Kehrler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2523 (1902).
- ¹⁷ *A. S. Miceli*, J. Chem. Education **13**, 515 (1936); durch Chem. Zbl. **1937**, I, 933.
- ¹⁸ *S. H. Tucker*, J. Chem. Education **22**, 212 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 2709 (1945).
- ¹⁹ *A. O. Gettler* und *L. Goldbaum*, Analyt. Chemistry **19**, 270 (1947).
- ²⁰ *V. Castellana*, Gazz. chim. ital. **34**, II, 357 (1904).
- ²¹ *J. Flieringa*, Pharmac. Weekbl. **57**, 3 (1920); durch Chem. Zbl. **1920**, II, 394.
- ²² *R. H. Baker* und *C. Barkenbus*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 135 (1937); siehe auch *D. G. Foulke* und *F. Schneider*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 104 (1938).

- ²³ *H. Middleton*, Analyst **60**, 154 (1935); durch Chem. Zbl. **1935**, II, 2413.
- ²⁴ *C. L. Wilson*, Analyst **63**, 332 (1938); durch Chem. Zbl. **1938**, II, 1454.
- ²⁵ *K. Bürger*, Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941).
- ²⁶ *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946).
- ²⁷ *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950).
- ²⁸ *F. Feigl*, l. c., S. 208.
- ²⁹ *I. M. Kolthoff*, Z. analyt. Chem. **57**, 1 (1918).
- ³⁰ *E. Asmus* und *H. Garschagen*, Z. analyt. Chem. **138**, 414 (1953).
- ³¹ *D. Vorländer*, Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 181 (1913).
- ³² *L. Wolff*, Ann. Chem. **394**, 91 (1912).
- ³³ *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).
- ³⁴ *F. Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl., Band IV, S. 519. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg. 1929.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Nachweis der Lanthanone als komplexe Brenzcatechinate.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 8. März 1954.)

Die klassische Methode zur Abscheidung und Trennung der Seltenen Erden (Lanthanone) von anderen Elementen ist die Fällung ihrer schwerlöslichen Oxalate aus mineralsaurer Lösung. Das Oxalation lagert sich dabei als Chelatkomplex an die Lanthanone an, besonders auch in alkalischem Gebiet und in überschüssigem Oxalat. Namentlich von *Weinland* ist eine große Zahl komplexer Brenzcatechinate untersucht worden. Es war zu erwarten, daß auch das Brenzcatechin, das mit allen Schwermetallen stabile Komplexe bildet¹, mit den Lanthanonen Chelatverbindungen liefern würde. In der Tat lassen sich solche Verbindungen darstellen, und da ihre Schwerlöslichkeit die der Oxalate noch zu übertreffen scheint, so gestattet dies einen empfindlichen Nachweis der Lanthanone. Da umgekehrt fast alle Schwermetalle mit Brenzcatechin und Ammoniak lösliche Komplexe liefern, ergibt sich hieraus eine scharfe Trennungsmethode.

Wenn man eine Lösung der Seltenen Erden mit Brenzcatechin versetzt und mit Ammoniak gerade alkalisch macht, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag ähnlich dem der Hydroxyde, der beim Kochen dicht und weiß wird. Verwendet man statt Ammoniak Äthylendiamin, Piperidin, Pyridin oder Chinolin, so entstehen sofort die dichten weißen Niederschläge, die zum Unterschied gegenüber den Brenzcatechinaten der Schwermetalle in Ammoniak unlöslich sind. Sie besitzen die Zusammensetzung $\text{en}_3[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]_2$, worin „en“ Äthylendiamin bedeutet. Durch Veraschen und Glühen eines solchen Niederschlags, der durch Fällen einer Gadolinium-Dysprosiumfraktion vom mittleren Atomgewicht 156 erhalten worden war, wurde der Oxydgehalt bestimmt und nach *Kjeldahl* der Stickstoffgehalt des Äthylendiamins.

Ber. Ln_2O_3	31,3%	gef.	31,8%
en	15,6%		15,6%, 15,9%
Brenz.	53,1%		52,6% aus der Differenz.

Mit dieser Reaktion lassen sich folgende Mengen nachweisen: Lanthan $100\text{ }\mu\text{g/ml}$, Yttrium $5\text{ }\mu\text{g/ml}$, Gadolinium $10\text{ }\mu\text{g/ml}$ und Erbium $100\text{ }\mu\text{g/ml}$. Durch überschüssiges Ammoniak wird die Empfindlichkeit herabgesetzt, da offenbar die Komplexfestigkeit nicht sehr groß ist und sich die Hydroxyde abscheiden.

Über die Spezifität der Reaktion ist folgendes zu bemerken: Es geben keine Fällung die Ionen der Elemente Cu, Be, Mg, Ba, Hg, B, Tl, Ti, Zr, Pb, V, As^{III}, As^V, Sb^{III}, Nb, Ta, Bi, Mo^{VI}, W^{VI}, UO₂⁺⁺, Se^{IV}, Te^{IV}, Mn, Re^{VII}, Ni, Pd, Pt; Silber, Gold und langsam auch Quecksilber werden zu Metallen reduziert. Äthylendiamin oder Piperidin geben in Ammoniak lösliche Fällungen: Al, Ga, In, Sn^{VI}, Th, Zn, Cd, Cr, Fe, Co. Die Niederschläge von Gallium und Chrom mit Brenzcatechin und Äthylendiamin lösen sich erst beim Erwärmen mit Ammoniak, und mit Zirkonylchlorid entsteht schon mit Brenzcatechin allein eine kristalline Fällung, die in Essigsäure unlöslich ist. Die empfindliche Blaufärbung von Vanadat mit Brenzcatechin gestattet noch den Nachweis von $10\text{ }\mu\text{g}$ Vanadin/ml. Vierwertiges Cer gibt mit Brenzcatechin in schwach saurer Lösung eine Braunfärbung, die auf Zusatz von Ammoniak oder Äthylendiamin nach tief blauviolett umschlägt, ohne daß jedoch eine Fällung entsteht. Es lassen sich noch $20\text{ }\mu\text{g}$ Cer/ml erkennen.

Als störende Elemente beim Nachweis der Lanthanone mit Brenzcatechin und Äthylendiamin in Gegenwart von Ammoniak bleiben nur noch Calcium und Strontium, die die bekannte kristalline Fällung erzeugen. Diese erscheint aber immer erst einige Sekunden nach der Zugabe der Reagenzien, während die Lanthanone sofort reagieren. Erwärmt man die Calcium- und Strontiumbrenzcatechinate mit Ammoniumchlorid und Ammoniak, so gehen sie in Lösung, während die Verbindungen der Lanthanone unlöslich bleiben. Die Äthylendiamin-Zirkonium-Scandium- und Yttererdenbrenzcatechinate lösen sich in Natriumcarbonat auf.

Brenzcatechin und Pyridin geben ebenfalls empfindliche Niederschläge mit Eisen, Aluminium, Zirkonium und Yttererden; mit Ausnahme der letzteren sind sie in Ammoniak löslich. Die ölige Additionsverbindung, die beim Lösen von Brenzcatechin und Pyridin entsteht, verschwindet auf Zusatz von wenig Alkohol. Chinolin gibt mit Eisen(III)brenzcatechinat einen ganz unlöslichen schwarzblauen Niederschlag, der sich mit rotbraunvioletter Farbe in Ammoniak löst. Die analogen Zirkonium- und Yttererdenniederschläge sind in starkem Alkohol löslich.

Zur Untersuchung der Trennungsschärfe wurden 100 mg Chloride der Ceriterden mit einem Überschuß von Eisen(III)chlorid in 5 ml Wasser gelöst, mit genügend Brenzcatechin und Ammoniak versetzt und mit einigen Tropfen Äthylendiamin kurz aufgekocht, zentrifugiert und dreimal mit Wasser, dem etwas Ammoniumsulfat zugefügt war, ausge-

waschen. Der Niederschlag war hellgrau gefärbt, da Brenzcatechin in alkalischem Milieu bekanntlich zu dunklen unlöslichen Produkten oxydiert wird. Der Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst und ein Teil davon mit Ferrocyanid gefällt. Es entstand gelblichweißes Lanthanonferrocyanid ohne erkennbare Blaufärbung. Ein weiterer Teil gab mit Salzsäure und Rhodanid keine Rotfärbung; mit Ammoniak und Schwefelammonium entstand reinweißes Hydroxyd. Bei der Trennung von Eisen und Seltenen Erden mit Oxalsäure wird die Fällung der letzteren verhindert oder verzögert, da das Eisen die Oxalsäure komplex bindet; man muß daher in mineralsaurer Lösung fällen, wodurch gewisse Mengen Lanthanonoxalat gelöst bleiben.

Zusammenfassung.

Die Seltenen Erden geben mit Brenzcatechin und Äthylendiamin, Piperidin, Pyridin oder Chinolin schwerlösliche Komplexe, die eine Trennung von anderen Elementen gestatten. Mit Ammoniak bilden sich die Komplexe erst beim Kochen der Lösung.

Summary.

The rare earths can be separated from other elements by means of the slightly soluble complexes which the former yield with pyrocatechin and ethylenediamine, piperidine, pyridine or quinoline. With ammonia, the complexes are produced only when the solution is boiled.

Résumé.

Les terres rares donnent avec le pyrocatéchol et l'éthylène diamine, la pipéridine, la pyridine, la quinoléine des complexes difficilement solubles qui permettent une séparation des autres éléments. Avec l'ammoniaque, les complexes ne se forment que par chauffage de la solution.

Literatur.

¹ R. Weinland und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 148, 1113 (1912); **47**, 737, 749, 2244 (1914); **52**, 1316 (1919); **53**, 1358 (1920); Z. anorg. Chem. **102**, 223 (1918); **108**, 231 (1919); **111**, 167 (1920); **126**, 141, 147 (1922); **127**, 343 (1923). J. Piccard, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4343 (1909). B. Elsner, Mh. Chem. **40**, 361 (1919). J. Boëseken und P. Hermans, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam (1929). M. J. Schapiro, J. Appl. Chem. U. S. S. R. **11**, 1028 (1907). Debabarata Sen und P. Rây, J. Indian Chem. Soc. **30**, 253 (1953).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule in
Wien.

Bestimmung kleiner Mengen Fluoracetat*.

Von

A. Dirscherl und M. K. Zacherl.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. März 1954.)

Natriumfluoracetat wird seit etwa 10 Jahren in den Vereinigten Staaten von Amerika unter der Bezeichnung „1080“ als Nagetierbekämpfungsmittel verwendet und gelangte in der letzten Zeit da und dort auch in Österreich zur Anwendung. Es eignet sich hierzu vor allem wegen seiner besonders stark toxischen Wirkung, die aber gleichzeitig dazu zwingt, mit peinlicher Sorgfalt jede mißbräuchliche Verwendung, Unachtsamkeit oder Fahrlässigkeit zu unterbinden. Die letale Dosis für den Menschen steht bis jetzt nicht eindeutig fest. *Harrison* und Mitarbeiter¹ untersuchten die Organe eines tödlich Vergifteten und kamen zu dem Ergebnis, es seien mindestens 6 mg Fluoracetat pro kg Körpergewicht aufgenommen worden. Schätzungen zufolge beträgt jedoch die tödliche Dosis für Menschen erheblich weniger, etwa 2 mg pro kg Körpergewicht. Haustiere reagieren auf dieses Gift zum Teil noch wesentlich empfindlicher. Folgende Dosen pro kg Körpergewicht führten bei 50% folgender Versuchstiere zum Tode: 0,07 bis 0,2 mg bei Hunden, 0,3 bis 0,7 mg bei Ziegen, 1 mg bei Pferden. Für Ratten beträgt diese Dosis 3 bis 7 mg/kg Körpergewicht.

Sowohl die freie Fluoroessigsäure wie ihre Salze zeichnen sich durch sehr gute Löslichkeit in Wasser aus, die freie Säure ist auch in Lipidlösungsmitteln, z. B. in Äther löslich. Diese Eigenschaft ist für die Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel ebenso förderlich wie die völlige Geruchlosigkeit des Präparates. Als Ursache für die Giftwirkung kommt möglicherweise eine Störung des Tricarbonsäurezyklus in Betracht. *Busch*, *Hurlbert* und *Potter*² konnten in Nierengewebe von Ratten nach Fluoracetatvergiftung eine Zunahme des Gehaltes an Citronensäure und

* Herrn Universitätsprofessor Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet!

Malonsäure gegenüber der Norm durch chromatographische Auftrennung der Gewebsextrakte nachweisen. Es liegt nahe, in Analogie zur Jodessigsäure an eine Hemmung lebenswichtiger Fermentsysteme zu denken. Die Giftwirkung tritt sehr rasch ein.

Die sehr geringen Mengen tödlich wirkender Substanz stellen den Analytiker vor eine durchaus nicht einfache Aufgabe, wenn es gilt, eine erfolgte Vergiftung nachzuweisen oder Beimengungen des Giftes in Lebensmitteln festzustellen, zumal brauchbare und hinreichend empfindliche Nachweisreaktionen chemischer oder biologischer Art bis jetzt fehlen. *Ramsey* und *Patterson*³ geben zwar an, daß aus Geweben extrahierte Fluoressigsäure mit Thiosalicylsäure und Alkali auf 100° erhitzt Thioxindol bildet, das bei Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung Thioindigo entstehen läßt, aber diese Reaktion wird erst mit 0,5 bis 2 mg Fluoressigsäure positiv und ist überdies nicht völlig spezifisch. Beim üblichen Aufarbeitungsverfahren von biologischem Material nach *Stas-Otto* zum Nachweis von Alkaloiden oder synthetischen organischen Giften gibt sich das Fluoracetat nicht zu erkennen. Der Vorschlag von *Hutchens* und *Kass*⁴, Lanthannitrat und Jod zum Nachweis für Acetat und Fluoracetat zu verwenden, wurde von *Ramsey* und *Clifford*⁵ wegen mangelnder Spezifität dieser Reaktion abgelehnt, mit der es auch nicht gelingt, zugesetztes Fluoracetat wiederzufinden bzw. Fluor als Bestandteil des Acetates nachzuweisen. Die beiden Autoren geben ihrerseits ein Verfahren an, das im wesentlichen auf folgenden Grundlagen beruht: das Untersuchungsmaterial wird mit heißem Wasser extrahiert und zur Entfernung von Ballaststoffen enteiweißt. Der wäßrige Extrakt wird seinerseits mit Äther extrahiert, der ätherischen Lösung alle darin enthaltenen Säuren einschließlich der Fluoressigsäure mit Alkali entzogen. Hierauf folgt eine chromatographische Trennung der anorganischen fluorhaltigen Säuren von den organischen mit Hilfe einer Kieselsäuresäule. Die Fluoressigsäure findet sich im Filtrat und wird mittels Calciumoxyd mineralisiert. Die aus dem gelösten Rückstand nach Ansäuern abdestillierte Flußsäure wird mit Thoriumnitrat titriert. Die Verfasser bezeichnen die chromatographische Trennung als den kritischen Schritt bei diesem Verfahren, geben aber an, die Trennung zwischen anorganischem und organischem Fluor erfolge quantitativ. *Hagan*, *Ramsey* und *Woodard*⁶ haben dieses Verfahren angewendet, um die Verteilung von fluoressigsäurem Natrium im Rattenorganismus zu studieren. Wir haben versucht, die Methode von *Ramsey* und *Clifford* anzuwenden, konnten jedoch nicht zu befriedigenden Resultaten gelangen. Die Ursache hierfür scheint vor allem in der Aufarbeitung des Materials nach erfolgter chromatographischer Trennung zu liegen, insbesondere in der Veraschungsmethode des organischen, fluorhaltigen Materials, also des Fluoracetates.

In der Literatur finden sich mehrfach Hinweise, daß sich organische Fluorverbindungen, vor allem fluoriierte Kohlenwasserstoffe, gegen thermische Zersetzung sehr widerstandsfähig zeigen. Man macht von dieser Eigenschaft auch für die Herstellung thermoresistenter Produkte praktischen Gebrauch. Nach *Belcher*⁷ gelingt es z. B. nicht, das übliche Verfahren der C-H-Bestimmung auf solche Substanzen anzuwenden, auch wenn für die quantitative Entfernung des Fluors aus den Verbrennungsgasen gesorgt wird. Um richtige C-H-Werte zu erhalten, ist eine wesentliche Erhöhung der Verbrennungstemperatur nötig. Wir untersuchten daher die von *Ramsey* und *Clifford* benützte Veraschung mit Calciumoxyd an reinem Natriumfluoracetat, wobei wir zunächst die Lösung des Rückstandes mit der Ablaufprobe von *Kühnel Hagen*⁸ qualitativ auf die Anwesenheit von Fluorid prüften. Diese Reaktion gibt, wie wir uns überzeugen konnten, ohneweiters auch noch bei Anwesenheit von 5 μ g Fluor eindeutig positive Ergebnisse. Verascht man aber eine äquivalente Menge Fluoracetat mit Calciumoxyd nach den Angaben von *Ramsey* und *Clifford*, so ist mit dieser Ablaufprobe kein Fluor in der Lösung nachweisbar. Erst bei Anwendung wesentlich größerer Mengen (5 mg) Fluoracetat wird die Reaktion positiv. Im Gegensatz hierzu ergab die Veraschung von Fluoracetat in einer Carbonat-Nitratschmelze wesentlich bessere Ergebnisse. Auf diesem Weg konnten noch 10 μ g Fluor einwandfrei nachgewiesen werden, wenn ein hinreichender Überschuß an Nitrat zur Schmelze verwendet worden war. Wir haben die Veraschung mit Calciumoxyd auch quantitativ nachgeprüft. Zu diesem Zweck wurden Fluoracetatmengen zwischen 8 und 35 μ g mit 5 ml Kalkmilch in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand durch 15 Minuten bei etwa 600° geglüht. Nach dem Erkalten wurde bei Gegenwart verd. Schwefelsäure destilliert. Im Destillat konnte bestenfalls die Hälfte, sonst aber nur ein Viertel oder ein Fünftel der gegebenen Fluormenge wiedergefunden werden. Es ist anzunehmen, daß die Zersetzung des Fluoracetates mit Calciumoxyd allein, ohne Anwesenheit eines Oxydationsmittels teilweise Decarboxylierung und Bildung von flüchtigem Fluormethan zur Folge hat.

Zum Aufschluß fluorierter Verbindungen, u. a. auch der Fluoressigsäure wurde vorgeschlagen, deren wäßrige Lösung mit Perchlorsäure, Silberperchlorat und Kaliummetaperjodat unter Rückfluß zu kochen⁹. Andererseits werden für die Mineralisierung organischer Halogenverbindungen von *Bürger*¹⁰, *Kainz*¹¹, *Belcher*¹² u. a., metallisches Natrium bzw. Kalium mit gutem Erfolg verwendet. Doch schienen uns diese Verfahren im Hinblick auf die letztlich nötige Anwendung auf biologisches Material und dessen Extrakte weniger geeignet. Dagegen hielten wir die Verwendung von Natriumperoxyd, das erstmalig von *Pringsheim*¹³ angegeben und dann von *Parr*¹⁴ in die organische Elementaranalyse zur Halogen-

bestimmung eingeführt wurde, für aussichtsreich. Ein Nachteil des Natriumperoxydaufschlusses wird vielfach darin gesehen, daß erhebliche Mengen von Fremdionen in die Untersuchungslösung eingebracht werden, die die Endbestimmung sehr stören können. Doch fällt dieser Umstand hier nicht ins Gewicht, da die Flußsäure jedenfalls abdestilliert werden kann, bevor man sie nach irgendeinem der bekannten Verfahren bestimmt. *Wurzschnitt*¹⁵ hat ein Aufschlußverfahren mit Natriumperoxyd angegeben, das in einer Universalbombe aus Reinnickel einfacher durchzuführen ist als die ursprüngliche Methode von *Parr*, da als Zündsatz Äthylenglykol oder Glycerin mit Natriumperoxyd verwendet wird. Dadurch erfolgt die Zündung bei relativ kalter Bombe (65 bzw. 68°) und die Verbrennung wird in ihrer Heftigkeit gemildert. Vor allem aber erübrigt es sich, die Analysensubstanz mit dem Zündsatz zu vermischen, was für die Untersuchung von Trockenrückständen einen wesentlichen Vorteil bedeutet. In Ermangelung einer *Wurzschnitt*-Bombe läßt sich diese Verbrennung auch in einem einfachen Nickeltiegel mit gut schließendem Deckel durchführen, den man zweckmäßigerweise mit einem passenden Gegenstand hinreichenden Gewichtes beschwert.

Wir konnten feststellen, daß sich diese Art des Aufschlusses nicht nur für die Analyse von reinem Natriumfluoracetat, sondern auch von dessen Lösungen ausgezeichnet bewährt, wenn man sie in der Bombe zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Glycerin und Natriumperoxyd überschichtet und zündet. Die erkaltete Schmelze wird in der Bombe mit dest. Wasser gelöst und in einer Platin- oder Nickelschale auf etwa 5 ml am Wasserbad eingeengt, um das Wasserstoffperoxyd zu zerstören. Die Verwendung von Glasschalen kann die Fluorwerte beeinträchtigen und ist daher nicht zu empfehlen.

Für die von uns gewählte Methode zur Bestimmung des Fluorids ist, wie auch in vielen anderen Fällen, die Abtrennung der Flußsäure von den übrigen Begleitstoffen nötig. Hierfür hat sich die von *Willard* und *Winter*¹⁶ eingeführte Destillationsmethode mit Perchlorsäure oder Schwefelsäure allgemein durchgesetzt. *Ballezo* und *Kaufmann*¹⁷, die sich eingehend mit der maÑanalytischen Bestimmung kleiner Mengen anorganischen Fluors beschäftigt haben und ebenfalls diese Methode zur Trennung des Fluors von störenden Ionen verwenden, bedienen sich hierfür einer von *Huckabay*¹⁸ angegebenen Apparatur, die sie durch eine Rücksaugvorrichtung für Serienanalysen brauchbar machten. Wir haben unsere Destillationen nach den Angaben von *Ballezo* und *Kaufmann* durchgeführt und dabei stets gute Erfahrungen gemacht. Wir verwenden allerdings nicht Perchlorsäure, sondern Schwefelsäure, um jedenfalls eine Beeinträchtigung der nachfolgenden Bestimmung durch überdestillierte Chlorverbindungen zu vermeiden. *Horton*, *Thomason* und *Miller*¹⁹ nehmen an, es gehe unzersetzte Perchlorsäure in das Destillat

über, während *Mellor*²⁰ der Meinung ist, daß Chlordioxyd abgespalten werde, das in der vorgelegten Natronlauge Chlorit und Chlorat bildet. Auch wir konnten bei Verwendung von Perchlorsäure einen nicht unwesentlichen Verbrauch an Natronlauge im Destillat durch übergehende saure Bestandteile feststellen.

Das Destillat enthält schließlich alles in die Peroxydschmelze eingebrachte Fluor als Fluoridion und kann nun nach einer der bekannten Analysenmethoden quantitativ bestimmt werden. Wegen der besonders stark toxischen Wirkung der Fluoressigsäure und ihres Natriumsalzes ist nach der Aufnahme dieses Giftes und seiner Resorption durch den Intestinaltrakt mit relativ sehr geringen Mengen bzw. mit sehr geringen Konzentrationen in den einzelnen Organen zu rechnen, so daß wir bei der Auswahl des Analysenverfahrens auf die Erfassung sehr niederer Konzentrationsbereiche Bedacht zu nehmen hatten, besonders da die Untersuchung von Organen vergifteter Kleintiere bzw. die Aufklärung von Vergiftungen mit geringen Mengen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials zu berücksichtigen ist. Sehr geringe Fluormengen (bis zu $0,2\text{ }\mu\text{g}$) lassen sich mit Hilfe der von *Willard* und *Horton*²¹ angegebenen Methode der Fluoreszenzlöschung von Aluminium-Morinat in 50%igem Äthanol bei $\text{pH } 4,9$ bestimmen. Doch konnten wir davon in Ermangelung eines Gerätes zur Fluoreszenzmessung keinen Gebrauch machen. Nach *Horton*, *Thomason* und *Miller* (l. c.) läßt sich das Verblassen der Farbe des Thorium-Komplexes mit 1-Arsonophenylazo-2-naphthol-3,6-disulfonsäure („Thoron“) bei Gegenwart von Fluoridionen kolorimetrisch zu deren quantitativer Bestimmung auswerten. Mit dieser Reaktion sind nach den Angaben der Autoren 0 bis $50\text{ }\mu\text{g}$ Fluor mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmbar. Wir verfügen zunächst über keine eigenen Erfahrungen mit dieser Methode, da wir unsere Untersuchungen mit Hilfe eines von *Stetter*²² angegebenen Verfahrens ausführten, das auf der durch Fluorid verursachten Hemmung von Phosphatase auf Natriumphenylphosphat und jodometrischer Bestimmung des fermentativ abgespaltenen Phenols beruht. Auf diesem Wege lassen sich noch extrem niedere Fluoridmengen gut bestimmen. Es schien uns daher für unsere Zwecke besonders gut geeignet. Das fluoridhaltige Destillat wird in einem Meßkolben verdünnt, um eine Konzentration von $0,05$ bis $1\text{ }\mu\text{g}$ Fluoridion pro ml Lösung zu erhalten. In ein 50-ml-Erlenmeyerkölbchen bringt man eine gepufferte Lösung von Natriumphenylphosphat und fügt dazu 1 ml des verdünnten Destillates. Durch Einstellen in einen Höppler-Thermostaten für 10 Minuten temperiert man diese Lösung auf 20°C und setzt dann auf gleiche Temperatur eingestellte Fermentlösung zu. Dieses Gemisch wird für 2 Stunden im Thermostaten auf 20° gehalten. Die während dieser Zeit ablaufende Dephosphorylierung des Substrates wird dann durch Zusatz von Pottasche-

lösung unterbrochen. Unmittelbar darauf fügt man Jodlösung zu und läßt 25 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Schließlich wird mit Schwefelsäure angesäuert und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Die verbrauchte Thiosulfatmenge muß mit einer vorher durchgeführten Leerbestimmung in Vergleich gesetzt werden, mit der die Fermentwirksamkeit bei Abwesenheit von Fluor ermittelt wurde. Je mehr Fluor sich in der Probe befindet, um so stärker wird die Phosphatase gehemmt, um so weniger Phenol wird also in Freiheit gesetzt und um so mehr Thiosulfat ist zur Rücktitration des unverbrauchten Jods nötig.

Die für diese Bestimmungsmethode nötige Phosphatase haben wir uns nach den Angaben von *Helferich* und *Stetter*²³ aus Kartoffeln hergestellt. Die einzelnen Herstellungschargen müssen auf ihre Wirksamkeit geprüft werden, die in Phosphatase-Einheiten angegeben wird. Als solche Einheit wurde von *Helferich* und *Stetter* jene Fermentmenge definiert, die in einem Ansatz von 3 ml bei 0,05-m Substratkonzentration bei p_H 5,3 und 30° C in einer Stunde 0,1 mg Phosphor als Phosphat bzw. 0,303 mg Phenol abspaltet. Die seitens der Fluoridionen auf dieses Ferment ausgeübte Hemmung ist der Fluoridkonzentration nicht proportional, sondern wird bei steigendem Fluoridionenzusatz im Sinne einer sich allmählich abflachenden Kurve größer, um schließlich bei Anwesenheit von 25 mg Fluoridionen in 3 ml Flüssigkeit für 1 mg Phosphatase mit 190 Phosphatase-Einheiten vollständig zu werden. Wegen dieser nicht gegebenen Proportionalität von Fermentschädigung und Fluoridkonzentration muß eine Eichkurve ermittelt werden.

Wir haben uns zu diesem Zweck Standardlösungen von reinstem Natriumfluorid hergestellt und bestimmten damit die von einer jeweiligen Fluoridkonzentration verursachte Fermentschädigung. Diese ergibt sich aus der Beziehung:

$$\% \text{ Fermentschädigung} = \frac{100}{C - B} (A - B).$$

In dieser Gleichung bedeutet *A* den „Fluoridwert“. Darunter ist jene Anzahl Milliliter Thiosulfat zu verstehen, die zur Titration des unverbrauchten Jods dann verbraucht werden, wenn die Dephosphorylierung des Substrates bei Anwesenheit von Fluorid verlief. *B* bedeutet den „Leerwert“, worunter wir die Anzahl Milliliter Thiosulfat verstehen, die verbraucht werden, wenn die Dephosphorylierung ohne Fluoridhemmung ablief. Mit *C* bezeichnen wir den „Blindwert“. Er bedeutet jene Anzahl Milliliter Thiosulfat, die zur Titration des unverbrauchten Jods ohne Dephosphorylierung des Substrates verbraucht werden. Da in die obige Gleichung nur der Quotient aus $A - B$ und $C - B$ eingeht und diese Differenzen nur Unterschiede im jeweiligen Thiosulfatverbrauch darstellen, ist die Bestimmung des Faktors der verwendeten Thiosulfat-

lösung überflüssig, wenn nur für die Bestimmung aller drei Werte die gleiche Thiosulfatlösung verwendet wird.

Bei der Ermittlung der Eichkurve ist ebenso wie bei der Durchführung der Analysen streng auf die Einhaltung der Versuchsbedingungen zu achten, da geringfügige Abweichungen hinsichtlich der vorgeschriebenen Reaktionszeiten, der Temperatur, des pH -Wertes und des Flüssigkeitsvolumens zu Fehlergebnissen führen. Das gilt besonders für den Dephosphorylierungsvorgang. Es scheint auf dessen ausgeprägte pH -Empfindlichkeit zu deuten, daß bei Verwendung älterer, nicht unter Toluol und nicht im Eisschrank aufbewahrter Pufferlösungen Abweichungen von der Eichkurve auftreten. Wir konnten gelegentlich beobachten,

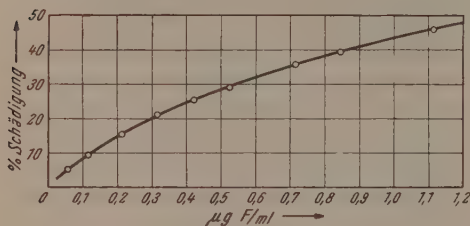


Abb. 1.

daß ältere Pufferlösungen im Gegensatz zu frisch bereiteten auf Zusatz von Jod bei alkalischer Reaktion eine deutlich positive Jodoformreaktion geben. Dies wäre bei teilweiser Decarboxylierung des Citrates erklärlich, die ihrerseits eine pH -Änderung zur Folge haben könnte.

Wie Stetter angibt, liegt das Maximum der Fluoridschädigung bei pH 3,8. Steigt das pH der Substratlösung über den einzuhaltenden pH -Wert von 4,1, so ergeben sich zu geringe Schädigungswerte, d. h. die Eichkurve verläuft zu tief. Störende Einflüsse sonstiger Fremdionen kommen im allgemeinen nicht in Betracht, da wir die Flußsäure in vorgelegte Natronlauge abdestillieren. Nur wenn sehr geringe Fluoridmengen analysiert werden sollen, muß das Destillat so weitgehend eingengt werden, daß die Konzentration der Natriumionen zu hoch wird. In diesem Fall muß eine Destillation ohne Zusatz einer fluoridhaltigen Substanz durchgeführt und mit dem Destillat der Leerwert B bestimmt werden, da hohe Natriumkonzentrationen gleichfalls hemmend auf die Phosphatase einwirken.

Die Fermentlösung selbst ist, wie Stetter anführt, nicht länger als 48 Stunden haltbar. Man stellt sie daher am besten vor jeder Analysenserie durch Auflösen des festen Fermentes in 0,1-m Dinatriumcitrat frisch her.

Wie Abb. 1 zeigt, erstreckt sich der günstigste Bereich der Eichkurve über das Konzentrationsbereich von 0,05 bis 1,1 μg Fluor pro ml. Man wird sich daher vor der Analyse des Destillates zweckmäßigerweise mit Hilfe der Ablaufprobe ungefähr über dessen Fluorgehalt orientieren und die Verdünnung so vornehmen, daß die erhaltene Lösung dem angegebenen Konzentrationsbereich entspricht.

Tabelle 1.

$\mu\text{g F}$ gegeben (als Fluoracetat)	$\mu\text{g F}$ gefunden
0,19	0,21 0,21 ₅ , 0,24, 0,21 ₈ , 0,21 ₅ , 0,16 ₅
0,285	0,31 ₅ , 0,30 ₅
0,38	0,34 ₅ , 0,38, 0,37, 0,31, 0,35, 0,35
0,475	0,44 ₅ , 0,46, 0,46
0,57	0,56 ₅ , 0,56 ₅ , 0,52 ₅ , 0,55, 0,55
0,76	0,70, 0,80, 0,77, 0,74, 0,77, 0,74 ₅ , 0,74
0,89	0,90
0,95	0,87 ₅ , 0,88
1,33	1,16

Wie sich aus der Tabelle ergibt, eignet sich das von uns angewendete Verfahren, um Fluoracetat mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Untersuchung von biologischem Material wird derzeit geprüft. Wir werden später darüber berichten.

Experimenteller Teil.

Reagenzien.

Natriumfluorid, reinst.

*Natriumfluoracetat**: Das Salz ist vor der Einwaage zur Herstellung von Testlösungen bei 110° im Trockenschrank zu trocknen und über Phosphor-pentoxid im Exsikkator aufzubewahren.

Natriumperoxyd, p. a.

Glycerin, reinst.

Schwefelsäure, p. a., mit Wasser 1:1 verdünnt.

Schwefelsäure, 0,1-n.

Schwefelsäure, 5-n.

Natronlauge, p. a., 0,1-n.

Pufferlösung: 100 ml 0,2-m Citronensäure + 20 ml 0,2-m Trinatriumcitrat.

Substrat-Pufferlösung: 2,18 g Dinatriumphosphat p. a. werden mit obiger Pufferlösung auf 100 ml gelöst.

Dinatriumcitratlösung, 0,1-m.

Kaliumcarbonat, 7,5% in Wasser.

Jodlösung, zirka 0,02-n.

Natriumthiosulfatlösung, zirka 0,02-n.

Stärkelösung: 1%ige Kaliumchlorid-Salicylsäure-Stärkelösung nach Balczó und Mondl²⁴.

Phosphatase aus Kartoffeln: Zur Herstellung verfährt man nach Stetter wie folgt: 2 kg Kartoffeln werden zerrieben und percoliert. 1 l des Percolats wird mit 650 ml Aceton unter Rühren versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat neuerdings mit 650 ml Aceton gefällt und filtriert. Der Filter-

* Das uns zur Verfügung stehende Präparat wurde durch Bestimmung seines Gehaltes an C, H und F auf Reinheit geprüft. Wir danken Herrn Prof. R. Belcher, Birmingham, für die Durchführung dieser Bestimmungen.

rückstand wird mehrmals mit Aceton gewaschen und zunächst an der Luft, dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute aus 1 l Percolat beträgt etwa 3 g Rohferment. Dieses wird in 150 ml 0,1-m Dinatriumcitratlösung aufgelöst. Dieser Lösung setzt man 0,2 g Natriumsulfit (in wenig Wasser gelöst) zu und läßt 3 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Das Ungelöste wird abzentrifugiert. Zu der klaren Lösung fügt man unter Umschütteln 4 ml 2%ige Tanninlösung. Nach 20 Minuten wird abzentrifugiert und der Niederschlag mit wenig Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser wird mit der Lösung vereinigt und einer neuerlichen Tanninfällung unterzogen. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis mit Tannin kein Niederschlag mehr entsteht. Die letzte Tanninfällung (Reinferment) wird durch mehrmaliges Waschen mit Aceton tanninfrei erhalten (Eisen-III-chloridprobe) und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Das so erhaltene Reinferment soll pro mg etwa 20 bis 100 Phosphatase-Einheiten (s. S. 345) enthalten.

Herstellung der Fermentlösung.

Das getrocknete Reinferment wird in 0,1-m Dinatriumcitratlösung gelöst, 2 Stunden unter öfterem Umschütteln im Thermostaten bei 20° C gehalten und anschließend filtriert. Die Menge Reinferment ist so zu wählen, daß 1 ml der Lösung etwa 15 Phosphatase-Einheiten enthält, so daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen etwa 5 ml 0,02-n Thiosulfatlösung bei der Ermittlung des Leerwertes (s. S. 345) verbraucht werden.

Ermittlung der Eichkurve.

a) *Feststellung des Fluoridwertes (A)*: Es wurden Natriumfluoridlösungen verschiedenen Gehaltes (0,058 bis 1,16 μ g Fluor/ml) durch Einwägen und Auflösen in dest. Wasser hergestellt. Je 2 ml Substrat-Pufferlösung wurden in 50-ml-Erlenmeyerkölbchen pipettiert und je 1 ml Fluorid-Standardlösung zugesetzt. Nach Temperieren auf 20° C im Höppler-Thermostaten wurde in Abständen von je 5 Minuten je 1 ml der frisch bereiteten Ferment-Citratlösung zugesetzt und die Kölbchen für 2 Stunden bei 20° C im Thermostaten gehalten. Zum genauen Pipettieren obiger Lösungen haben sich Präzisions-Ausblaspipetten mit automatischer Nullpunkteinstellung* gut bewährt. Dann wurden 5 ml 7,5%iger Kaliumcarbonatlösung und 10 ml Jodlösung zugesetzt. Nach 25 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit 3 ml 5-n Schwefelsäure angesäuert und mit Thiosulfat gegen Stärke titriert. Anzahl verbr. ml Thiosulfat = Fluoridwert A.

b) *Feststellung des Leerwertes (B)*: Man verfährt genau wie unter a) angegeben, setzt aber an Stelle von 1 ml Fluoridlösung 1 ml dest. Wasser zu. Es empfiehlt sich, den Leerwert durch Doppelbestimmung festzustellen. Anzahl verbr. ml Thiosulfat = Leerwert B.

c) *Feststellung des Blindwertes (C)*: 2 ml Substrat-Pufferlösung wurden mit 5 ml 7,5%iger Kaliumcarbonatlösung, 10 ml Jodlösung und 1 ml

* Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

Ferment-Citratlösung versetzt. Nach 25 Minuten Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit 3 ml 5-n Schwefelsäure angesäuert und mit Thiosulfat titriert. Anzahl verbr. ml Thiosulfat = Blindwert *C*.

Aus den für *A*, *B* und *C* ermittelten Werten wurde nach der angegebenen Gleichung (s. S. 345) die prozentuelle Schädigung errechnet und gegen die angewendete Fluoridmenge in das Diagramm eingetragen.

Aufschluß des Fluoracetates.

Zur Herstellung der Fluoracetat-Stammlösung wurde 0,1 g Natriumfluoracetat in 100 ml dest. Wasser gelöst. Durch Verdünnen dieser Stammlösung stellten wir uns weitere Testlösungen verschiedenen Gehaltes her. Aliquote Teile dieser Testlösungen (entsprechend 10 µg bis 7 mg Fluoracetat) wurden in der *Wurzschmitt*-Bombe nach Zusatz von 1 ml 0,1-n Natronlauge und 7 Tropfen Glycerin auf dem Wasserbad möglichst weitgehend eingengt, um alles Wasser zu entfernen. Nach Erkalten wurde mit etwa 2 g Natriumperoxyd überschichtet, die Bombe verschlossen und mit der Sparflamme gezündet. Die erkaltete Schmelze wurde in dest. Wasser gelöst und die Lösung in einer Nickel- oder Platinschale auf dem Wasserbad auf etwa 5 ml eingengt. Diese wurden quantitativ in den Destillationsapparat gespült und mit 10 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt. Nach Vorlegen von 3 ml 0,1-n Natronlauge wurde die Flußsäure nach den Angaben von *Ballezo* und *Kaufmann* (l. c.) abdestilliert, bis das Volumen des Destillates etwa 200 ml betrug. Das Destillat wurde dann auf etwas weniger als die Hälfte eingengt und im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Der Fluorgehalt dieser Lösung wurde schätzungsweise, z. B. mittels der Ablaufprobe von *Kühnel Hagen* (l. c.), ermittelt und dann durch Verdünnen oder Einengen so eingestellt, daß 1 ml der Lösung 0,05 bis 1 µg Fluor enthielt, wobei gleichzeitig mit 0,1-n Schwefelsäure gegen Methylorange schwach angesäuert wurde.

Diese Lösung wurde für die fermentative Bestimmung des Fluoridwertes *A* verwendet, wobei man wie bei der Ermittlung der Eichkurve (s. S. 348) verfährt. Vor jeder Analysenserie wurde außerdem der Leerwert *B* und der Blindwert *C* bestimmt. Diese Werte ergaben dann nach der Gleichung auf S. 345 die prozentuelle Schädigung des Fermentes und unter Benützung der Eichkurve sowie unter Berücksichtigung der Verdünnung den Fluorgehalt der Probe.

Zusammenfassung.

Für die Veraschung von Fluoracetat hat sich das Verglühen mit Calciumoxyd nicht bewährt, da unkontrollierbare Verluste an Fluor vermutlich infolge Bildung von Fluormethan auftreten. Hingegen lassen sich wäßrige, fluoracetathaltige Extrakte nach Abdunsten bei alkalischer

Reaktion mit Natriumperoxyd bei Gegenwart geringer Mengen Glycerin in einer Nickelbombe nach *Wurzschnitt* leicht quantitativ in Fluorid umsetzen. Nach Abdestillieren der Fluorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt deren Bestimmung nach *Stetter* durch jodometrische Messung der durch Fluorid verursachten Schädigung von Phosphatase. Da auf diese Art noch Fluormengen unter $1\text{ }\mu\text{g}$ mit hinreichender Genauigkeit bestimmbar sind, zeigt sich ein Weg zur Feststellung von Fluoressigsäure-Vergiftungen.

Summary.

Calcium oxide is not suitable for the ashing of fluoracetate, since the ignition leads to uncontrollable losses of fluorine, probably due to the formation of fluoromethane. On the other hand, aqueous extracts containing fluoroacetate, after evaporation in basic medium, can be fused with sodium peroxide in the presence of slight amounts of glycerine in a nickel bomb, after *Wurzschnitt*, and the fluorine is readily and quantitatively converted to fluoride. After distilling off the hydrogen fluoride in the presence of sulfuric acid, the former is determined, after *Stetter*, by iodometric determination of the inhibition of phosphatase by fluoride. Since this procedure will give satisfactory results with quantities of fluorine below $1\text{ }\mu\text{g}$, it indicates a means of proving poisonings with fluoroacetic acid.

Résumé.

Pour la minéralisation des fluoracétates, la calcination avec l'oxyde de calcium ne convient pas car des pertes incontrôlables en fluor sont possibles par suite de la formation de fluorométhane. Au contraire, des extraits aqueux contenant des fluoracétates, après évaporation en milieu rendu alcalin par le peroxyde de sodium en présence de petites quantités de glycérol, se laissent transformer quantitativement en fluorure dans une bombe de nickel de *Wurzschnitt*. Après distillation de l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique, on le dose d'après *Stetter* par iodométrie à la suite de l'altération occasionnée par les fluorures à la phosphatase. Du fait que par cette méthode, on peut encore doser des quantités de fluor inférieures à $1\text{ }\mu\text{g}$ avec une précision acceptable, on voit que l'on a un moyen pour déterminer les empoisonnements produits par l'acide fluorhydrique.

Literatur.

- ¹ J. W. E. Harrison, J. L. Ambrus, Clara M. Ambrus, E. W. Rees, R. H. Peters, Jr., L. C. Reese und Th. Baker, J. Amer. Med. Ass. **149**, 1520 (1952); durch Chem. Zbl. **1953**, 1210.
- ² H. Busch, R. B. Hurlbert und Van R. Potter, J. Biol. Chem. **196**, 717 (1952); durch Chem. Zbl. **1953**, 5717.
- ³ L. L. Ramsey und W. I. Patterson, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **34**, 827 (1951).
- ⁴ J. O. Hutchens und Beatrice M. Kass, J. Biol. Chem. **177**, 571 (1949).
- ⁵ L. L. Ramsey und P. A. Clifford, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **32**, 788 (1949).
- ⁶ E. C. Hagan, L. L. Ramsey und G. Woodard, J. Pharmacol. **99**, 432 (1950); durch Chem. Zbl. **1951**, I, 2325.

- ⁷ R. Belcher und R. Goulden, *Mikrochem.* **36/37**, 679 (1951).
⁸ S. Kühnel Hagen, *Mikrochem.* **15**, 313 (1934).
⁹ J. M. Salsbury, J. W. Cole, Jr., L. G. Overholser, A. R. Armstrong und J. H. Yoe, *Analyt. Chemistry* **23**, 603 (1951).
¹⁰ K. Bürger, *Angew. Chem.* **54**, 479 (1941); *Chemie* **55**, 245 (1942); *Chem. Fabrik* **13**, 218 (1940).
¹¹ G. Kainz und A. Resch, *Mikrochem.* **39**, 1 (1952).
¹² R. Belcher und J. C. Tatlow, *Analyst* **76**, 593 (1951).
¹³ H. H. Pringsheim, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 4244 (1903).
¹⁴ S. W. Parr, *J. Amer. Chem. Soc.* **30**, 764 (1908).
¹⁵ B. Wurzschnitt, *Mikrochem.* **36/37**, 769 (1951).
¹⁶ H. H. Willard und O. B. Winter, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **5**, 7 (1933).
¹⁷ H. Ballczo und O. Kaufmann, *Mikrochem.* **38**, 237 (1951).
¹⁸ W. B. Huckabay, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **19**, 154 (1947).
¹⁹ A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller, *Analyt. Chemistry* **24**, 548 (1952).
²⁰ J. W. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, 2. Band. London: Longmans, Green u. Co. 1922.
²¹ H. H. Willard und Ch. A. Horton, *Analyt. Chemistry* **24**, 862 (1952).
²² H. Stetter, *Chem. Ber.* **81**, 532 (1948). H. Stetter, *Enzymatische Analyse*. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1951.
²³ B. Helferich und H. Stetter, *Ann. Chem.* **558**, 234 (1947); **560**, 191 (1948).
²⁴ H. Ballczo und G. Mondl, *Mikrochem.* **36/37**, 997 (1951).

Aus dem Institut für Mikrochemie und dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz.

Über eine Mikro-Torsionswaage höherer Belastbarkeit*.

Von

G. Gorbach.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. März 1954.)

Die vielen Literaturangaben¹ über die Fehlerquellen der Waagen, insonderheit der mikrochemischen Waagen sind wohl ein Hinweis darauf, daß die Frage des Wägens kleiner und kleinster Substanzmengen noch keine völlig befriedigende Lösung gefunden hat. Der Verfasser konnte in einer Monographie² vor nunmehr etwa 20 Jahren auf die vielen Fehler, die im Instrument einerseits und in der Wägetechnik anderseits begründet liegen, hinweisen. Wegen ihrer hohen Belastbarkeit bei gegebener Wägegenauigkeit, der sogenannten relativen Wägegenauigkeit, fanden und finden auch heute noch die gleicharmigen Schneidenwaagen mit kurzarmigen Waagebalken vor allen Wägesystemen den Vorzug. Die Grenze der Wägegenauigkeit liegt bei einigen Mikrogramm, die unter Beobachtung der schon seit *Pregl* bekannten Wägebedingungen auch bei größerer Belastung, wie sie z. B. die Absorptionsgefäße für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung bedingen, erreichbar sind. Durch titrimetrische Bestimmungsweisen der Verbrennungsprodukte ergibt sich eine wesentliche Verfeinerung der Methodik. Von dieser Seite her erhebt sich schon seit längerer Zeit der Wunsch nach Waagen mit höherer Wägegenauigkeit.

Waagen, die noch das Nonagramm (10^{-9} g) erfassen, sind schon seit langem bekannt. Sie beruhen auf dem Erfassen kleinster Übergewichte durch Anwendung des Vakuum- oder des elektrotechnischen Prinzips. Die Belastbarkeit solcher Waagen beträgt jedoch höchstens einige Zehntelgramm, so daß die Taren dieser geringen Belastung angepaßt werden. Dies bedingt winzige Arbeitsgefäße, wie sie *F. Emich* für die von ihm und seinen Mitarbeitern geübte Arbeitstechnik in Gestalt

* Herrn Universitätsprofessor Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet!

kleinster Glas- und Platingefäße in Vorschlag brachte. Wenn auf der Waage nur die Einwaage ausgeführt werden muß, die Auswaage aber durch maßanalytische oder andere Methoden ersetzt werden kann, sind solche Waagen sicher vorteilhaft. Leider ist ihre allgemeine Anwendbarkeit durch die hohen Ansprüche auf erschütterungsfreie Aufstellung und die erschwerte Handhabung weitgehend eingeschränkt.

Ein, wie wir im folgenden erneut zeigen können, sehr nützliches Prinzip zur Feststellung geeigneter Gewichts differenzen liegt in der Torsion einer Feder, die an der Mittelachse angreift oder die Mittelachse bildet. Zum ersteren Typus solcher Torsionswaagen gehören die von der Fa. Hartmann & Braun in Frankfurt hergestellten Instrumente, die mit verschiedenen Belastungsmöglichkeiten und Wägegenauigkeiten hergestellt werden. Zur Einwaage besonders bewährt hat sich eine im Institut schon seit dem Jahre 1929 in Gebrauch stehende Waage, die bei einem Wägebereich von 500 mg noch Zehntelmilligramme zu schätzen gestattet. Sie arbeitet seit jener Zeit ohne jede Reparatur. Leider sinkt die Belastbarkeit bei der für mikrochemische Zwecke erforderlichen Wägegenauigkeit von wenigen Mikrogramm auf Milligramme ab. Durch die Spitzenlagerung der Mittelachse ist das Wägesystem auch außerordentlich erschütterungsempfindlich. Für mikrochemische Zwecke geeignet erwies sich eine von der Fa. Bartsch, Quilitz & Co. in den Handel gebrachte Loebe-und-Kühn-Waage, bei der die Mittelachse durch eine Spiralfeder gebildet wird, deren Verdrehung gegen die Last und die dadurch bewirkte Hebung zur Nullage an einer Skala abgelesen werden kann. Da die Waage erst bei 40 mg Vorlast auf die Nullage einspielt, läßt sie sich zur Einwaage weniger Milligramm unter Zuhilfenahme sogenannter Einwägebefehle sehr gut verwenden. Die Wägegenauigkeit beträgt $\pm 10 \mu\text{g}$ und ist damit für die meisten Zwecke der Mikrochemie ausreichend. Störend erweist sich das Austarieren der Einwägebefehle, Ösen, Spirallösen oder Löffelchen³, die durch Zusatzgewichte auf die Vorlast von 40 mg austariert werden müssen.

Die großen Vorteile der Torsionswaagen, Kompensation des Waagebalkenausschlages durch die rücktreibende Kraft der Feder, Ablesen des Gewichtes an dem in die Nullage zurückgebrachten Balken, konstante Beibehaltung des Hebelverhältnisses während der Wägung, weitgehende Unabhängigkeit von Temperaturfehlern, Raschheit der Wägung, die in Sekundenschnelle wiederholt werden kann, Wegfall der fehlerhaften Reiterereinrichtung und nicht zuletzt die erstaunliche Reparaturfreiheit und Erschütterungsunempfindlichkeit mancher dieser Waagensysteme brachten es mit sich, daß wir uns selbst mit dem Bau solcher Waagen beschäftigten.

Die Bestrebungen gingen dahin, eine Torsionswaage höherer Belastbarkeit mit hinreichender Wägegenauigkeit zu bauen. Hierfür schien

uns das Prinzip einer „echten“ Torsionswaage geeignet, bei dem an Stelle der Feder ein hochelastischer, möglichst temperaturunempfindlicher Draht tritt, der als Träger und Mittelachse für den Waagebalken dient. Ein solches Prinzip wandte, ohne daß uns dies zunächst bekannt war, bereits im Jahre 1870 *Richie*⁴ an. Er baute damals eine Waage, bei der ein Glasfaden als Mittelachse verwendet war, dessen Verdrehung an einer Skalenscheibe abgelesen wurde. Dieses Prinzip blieb unbeachtet, bis im Jahre 1934 die Firma Vereenigde Draadfabrieken Nijmegen

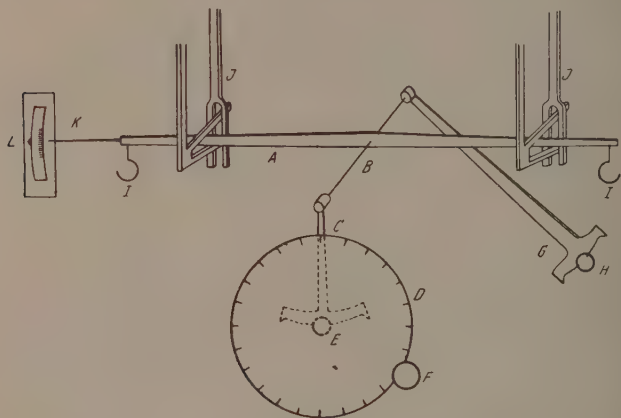


Abb. 1. Prinzipschema der Torsionswaage.

A Waagebalken, B Torsionsdraht, C Sektor, D Sektorscheibe, E Sektorübertragung, F Feintrieb, G Taraausgleich, H Feintrieb, I Aufhängevorrichtung, J Arretierungsgabeln, K Zeiger, L Skala.

eine Waage dieser Art zum Patent anmeldete. Als Mittelachse dienen hierbei sehr dünne Wolframdrähte, wobei eine Wägegenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$ erreicht wird. Sie ist vornehmlich zum Abwägen von Glühfäden bestimmt und kommt schon wegen ihrer geringen Belastbarkeit für mikrochemische Zwecke kaum in Frage.

Das wesentlich Neue an dem von uns entwickelten, durch in- und ausländische Patente geschützten Waagensystem liegt, wie das Schema in Abb. 1 zeigt, darin, daß die Verdrehung des Drahtes mittels eines totgangfreien Übersetzungsgetriebes so vergrößert wird, daß feinste Verdrehungen festgestellt und zur Messung kleinster Gewichtsunterschiede ausgenutzt werden können. Der große Vorteil dieser mechanischen oder auch optisch erreichbaren Vergrößerung der in mikroskopischen Ausmaßen sich vollziehenden Verdrehung liegt in der Verwendung dickerer und dadurch hochbelastbarer und bruchsicherer Drähte. Da die Wägung nur im Zurückheben des durch die Last aus der Ruhelage gebrachten

Balkens besteht, verengt man das Ausschwingen des Balkens zweckmäßig durch Gabeln, die auch als Arretierungsvorrichtungen dienen können und während des Transportes zur Vermeidung des Drahtbruches den Balken festhalten.

Bei der Beschäftigung mit diesem Waagenprinzip hat sich noch ein weiterer, wie uns scheint sehr bemerkenswerter Vorteil ergeben. Da der Balken mit dem Draht fix verbunden ist, wirkt die vordere Drahthälfte unabhängig von der hinter dem Balken liegenden. Man kann somit die vordere Drahthälfte zur Gewichtsmessung, die hintere zum Ausgleich kleiner Gewichts differenzen der Taren verwenden. Dies ist dann vorteilhaft, wenn nach einem schon von *F. Emich* geübten Wägev erfahren zum Ausgleich des Gewichtes der Taren nicht Gewichte, sondern eine Tara gleichen spezifischen Gewichtes und möglichst gleicher Form und Größe verwendet wird, also etwa beim Wägen mit Tiegelchen ein gleicher Tiegel, bei Glasgefäßen ein gleiches Glasgefäß und so fort. Dadurch vermeidet man Fehler, die durch verschiedene Auftriebe bedingt sind, und bei gleicher Behandlung von Arbeits- und Taragefäß auch mangelnde Konstanz der Temperatur und der Oberfläche.

Die rücktreibende Kraft der beiden Drahthälften ist einerseits abhängig von der Dicke des Drahtes und von seiner Länge anderseits. Sie kann bei einer Stärke von etwa 0,1 mm mehrere 100 mg betragen. Belastbar sind solche Drähte mit mehreren 100 g. Doch hat es sich gezeigt, daß man von dieser Möglichkeit praktisch nur ganz beschränkt Gebrauch machen kann. Man kann einerseits die Drähte nicht so stark spannen, um ein Durchbiegen des Drahtes unter dem Einfluß größerer Lasten zu vermeiden und anderseits sind stark belastbare Drähte nicht mehr zur Messung kleinster Triebkräfte und damit kleinster Gewichte geeignet.

So haben wir uns zunächst mit Waagen begnügt, die bei einer Belastung von 2 g noch $\pm 10 \mu\text{g}$ zu bestimmen gestatten. Mit Ausnahme der Mikroelementaranalyse, die für die Absorptionsgefäße eine Belastbarkeit von mindestens 10 g erfordert, kann die Belastung durch Gefäße und andere mikrochemische Einrichtungen ohne Schwierigkeit unter 2 g gehalten werden. Es ist unseres Erachtens auch kein Nachteil, wenn in der Mikrochemie mit kleinen Gefäßen gearbeitet wird, denn aus dem Mißverhältnis zwischen der ein- oder auch auszuwägenden Substanz und dem Gewicht bzw. der Oberfläche der unvermeidlichen Taren erfließen eine Reihe nicht immer richtig erkannter Fehler.

Der gleicharmige Balken ist aus Duraluminium gefertigt und besitzt die von *Felgenträger*⁴ angegebene, statisch besonders günstige Form des langgestreckten Rhombus, wodurch die „Durchbiegung“ des Balkens unter dem Einfluß der Last jedenfalls im Bereich der obengenannten Belastung weitgehend vermieden ist. Bei einer Länge von etwa 13 cm

wiegt er nur etwa 12 g. Auch die Schalen, die das Wägen von Gefäßen verschiedener Form auch ohne die bei Torsionswaagen sonst üblichen Einhängenvorrichtungen erlauben, sind aus leichtem Duraluminium gefertigt.

In ausgereifter Form hat dieses Waagensystem, das in unserem Institut in Versuchsmodellen ohne Absinken der Wägegenauigkeit und ohne jede Wartung seit mehreren Jahren in Gebrauch steht, die Firma Sartorius, Göttingen, in den Handel gebracht. Wie aus dem Prinzipschema in Abb. 2 ersichtlich, ist die Waage mit einer die Ausschläge des Waagebalkens stark vergrößernden optischen Ablesung versehen. Durch

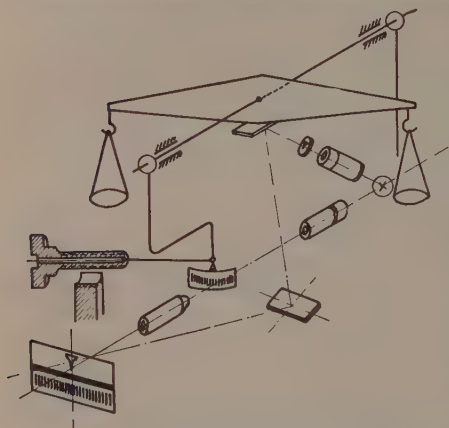


Abb. 2. Schema der optischen Ablesung.

eine punktförmige Kleinbeleuchtung und ein optisches System wird ein Lichtzeiger auf den in der Mitte des Balkens angebrachten Spiegel projiziert, der die Schwingungen des Balkens mitmacht und schließlich auf die obere Hälfte der durch einen schwarzen Strich horizontal geteilten Mattscheibe projiziert wird. Die Verdrehung des Drahtes und damit die Gewichtsbestimmung wird mittels eines am Drahtende drehfest verbundenen Hebels und einer an seinem Ende befindlichen

Skala ermittelt. Diese Skala wird durch ein weiteres Projektionssystem optisch vergrößert auf die untere Hälfte der außerhalb des Gehäuses (Abb. 3) sichtbaren Mattscheibe projiziert. Durch eine grob- und feinregulierbare Schraube läßt sich der Hebelarm und damit die Skala in kleinsten Wegstrecken verdrehen. Man kann daher durch diese sinnreiche Einrichtung sowohl den Balkenzeiger wie die Verdrehung des Drahtes gleichzeitig beobachten, wodurch der Wägevorgang enorm verkürzt und bequem gemacht ist. Die Wägungen können durch leichte Verdrehung der Mikrometerschraube beliebig oft und rasch wiederholt und so der wahre Gewichtswert ermittelt werden. Durch eine im Schema nicht sichtbare magnetische Dämpfung werden die Schwingungen des Balkens sehr stark gedämpft, so daß die Wägung praktisch nur im Anheben des Balkens in die ursprüngliche Ruhelage beruht. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß der unter dem Einfluß der Last mittels der Mikrometerschraube nach rechts ausweichende Lichtzeiger durch Verdrehen der Mikrometerschraube und damit der

Skala zu einem in der Mitte der Mattscheibe befindlichen schwarzen Markierungsstrich zurückgeführt und zur Deckung gebracht wird. Der Gewichtswert läßt sich dann an der Skala direkt ablesen.

Die Fa. Sartorius liefert die Skala mit einem Gewichtswert von 50 mg. Sie ist in 2500 Teile geteilt. Ein Skalenteil entspricht demnach $20\text{ }\mu\text{g}$. Durch Schätzung halber Skalenteile ergibt sich die bereits erwähnte Genauigkeit von $\pm 10\text{ }\mu\text{g}$.

Die ursprünglich noch nicht ganz gleicharmigen Waagenmodelle wurden in letzter Zeit so weitgehend gleicharmig hergestellt, daß selbst bei Überbelastung der Waage mit 5 g und Vertauschen der Gewichte keine Gewichtsdivergenz, jedenfalls im Bereich der oben erwähnten Wägenauigkeit, festgestellt werden konnte. Es ist dadurch möglich, wie sonst bei den analytischen Waagen üblich, mit einem Gewichtssatz den Einwaagenbereich zu erweitern.

Die äußere Form des derzeit hergestellten Modells gibt die Abb. 3 wieder. Links befindet sich der Grob- und Feintrieb zur Nullpunktseinstellung. Diese ist dann gegeben, wenn sich der Nullstrich der Skala und der Leuchtzeiger mit dem schwarzen Mittelstrich der Metallscheibe decken. Der Trieb verdreht, wie bereits ausgeführt, das hinter dem Balken befindliche Drahtstück über ein weiteres Übersetzungsgetriebe. Der Nullpunkt wird jeweils nach dem Aufbringen der Last auf die rechte Schale und der Tara auf die linke eingestellt, so daß die gesamte Wägung unter Nullpunktskontrolle steht und Wägefehler durch eine Inkonsistenz der Nullage schon wegen der Kürze der Wägedauer ausgeschlossen sind. Durch Verwendung eines Temperaturdifferenzen rasch ausgleichenden Duraluminiumbalkens und eines weitgehend temperaturunempfindlichen

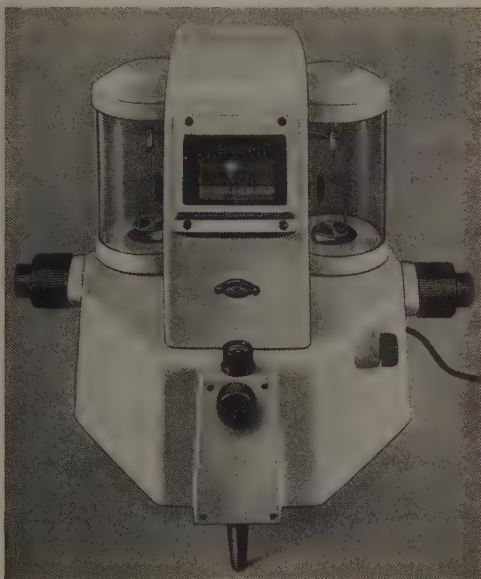


Abb. 3. Gesamtansicht der Torsionswaage.

Rechts: Grob- und Feintrieb der Gewichtsmessung; links: Grob- und Feintrieb des Taraausgleichs; rechts unten: Arretierungsvorrichtung; in der Mitte vorne: Libelle und Skalenverschiebung.

Torsionsdrahtes, sowie durch das allseitig geschlossene Gehäuse ergibt sich eine weitgehende Unabhängigkeit von Temperaturschwankungen, so daß die Waage keinerlei besonderer Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich der Aufstellung bedarf. Sie kann praktisch auf jedem Arbeitstisch aufgestellt werden. Zur Vermeidung von Temperaturfehlern ist die Skalenbeleuchtung zentral zum Balken angeordnet und schaltet sich nur bei Betätigung des Desarretierungsknopfes rechts vorne am Gebäude ein und aus. In der Mitte vorne ist ein Knopf zur Verschiebung des Markierungsstriches angebracht, wodurch eine weitere, allerdings selten erforderliche Einstellung des Nullpunktes möglich ist. Die Waage ist wie üblich auf drei Stützpunkten gelagert, die beiden hinteren seitlichen Stützpunkte sind Nivellierschrauben, mit denen die Waage in die erforderliche horizontale Lage gebracht werden kann, was mittels einer vorne am Gehäuse angebrachten Libelle kontrolliert werden kann. Auch eine weitgehende Erschütterungsunempfindlichkeit, wie sie besonders in Fabriksbetrieben gewünscht wird, ist durch das Fehlen der Mittelschneide gegeben. Die nicht vermeidbaren Endschnitten sind nur gering belastet und in ihrer Lage eindeutig fixiert. Auch der Umstand, daß im belasteten wie im unbelasteten Zustand bei in die Ruhelage zurückgebrachtem Balken gewogen wird, schaltet Wägefehler durch Erschütterungen praktisch aus.

Die Waagschalen können ausgehängt und wenn nötig gegen Aufhängevorrichtungen, die den verschieden geformten Gefäßen angepaßt sind, ausgetauscht werden. Auch die von uns in die Mikrochemie eingeführten Wägebehelfe³ wie Öse, Spirallöse oder Löffelchen, werden zweckmäßig ohne Waagschalen eingehängt. Die Waagschalen sind durch die nach hinten verschiebbaren Plexiglasfenster bequem zugänglich.

Durch die höhere Belastbarkeit ist die Waage nicht nur zur Einwaage, sondern auch zur Auswaage brauchbar, so daß die Anwendbarkeit auf die Mikrogravimetrie ausgedehnt ist. Die von uns verwendeten sogenannten kleinen „Spitzröhrchen“³ aus dünnem Glas oder Quarz wiegen kaum mehr als 1 g. Zusammen mit dem Asbestfilterstäbchen³ aus Glas oder Quarz ergibt sich eine allseitig anwendbare Filtriereinrichtung für Trocken- und Glühniederschläge. Auch Mikroporzellantiegel sind für die letzteren anwendbar, da sie ebenfalls kaum mehr als 1 g wiegen.

Man kann diese Gegenstände auf die Waagschale legen oder besser in einer Aufhängevorrichtung aus Draht in die Waage hängen. Die Spitzröhrchen sind, wie alle Geräte aus Quarz oder Glas, im Gewicht stark verschieden. Solche großen Gewichtsunterschiede lassen sich auch mit der Nullpunktseinrichtung der Torsionswaage nicht mehr kompensieren. Deshalb sucht man zunächst das leichteste aller Spitzröhrchen aus und verwendet dieses als Taraspitzröhrchen, während die schweren die eigentlichen Arbeitsspitzröhrchen darstellen. Für jedes dieser Spitz-

röhrchen wird aus dickerer Aluminiumfolie mit einer Schere ein Zusatzgewicht zurechtgeschnitten, das als Übergewicht dient und durch seine Form und eingestanzte Nummer als zu einem der ArbeitsspitZRöhrchen, die gleichfalls nummeriert werden, gekennzeichnet wird. Taragefäß und Zusatzgewicht geben schon von vornherein die Tara des ArbeitsspitZRöhrchens. Kleine Differenzen lassen sich nun unschwer durch die Nullpunktseinstellung kompensieren. Man kann solche Zusatzgewichte auch für die jeweils in Verwendung stehenden Filterstäbchen anfertigen. Der gleiche Vorgang ist natürlich mit allen anderen Arbeitsgefäßen möglich.

Auch die von *Donau*⁵ angegebene, elegante und leider viel zu wenig beachtete Filterschälchenmethode ist mit dieser Waage leichter ausführbar.

Mit dieser neuen Torsionswaage sind die Möglichkeiten, die das Prinzip der mechanischen und optischen Übersetzung kleiner Torsionen bietet, wie wir uns bewußt sind, nicht erschöpft. Es wird wahrscheinlich durch Verwendung dünnerer Drähte möglich sein, auch Waagen mit höherer Wägegenauigkeit von wenigen Zehntel-Mikrogramm, wenn auch mit einer etwas eingeschränkten Belastung, herzustellen, wodurch für die eingangs erwähnten Sonderfälle der Mikroelementaranalyse eine genügend genaue, hinsichtlich der Handhabung und Aufstellung anspruchslöse Waage geschaffen wäre.

Zusammenfassung.

Es wird eine Torsionswaage beschrieben, die durch Anwendung eines mechanischen Übersetzungsgetriebes die Anwendung stärkerer und damit hochbelastbarer und bruchsicherer Drähte als Mittelachse erlaubt. Ein Modell mit einer Belastbarkeit bis zu 2 g und einer Wägegenauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$ wird beschrieben. Durch optische Projektion auf eine Mattscheibe kann die Einstellung der Nullage kontrolliert und das Gewicht gleichzeitig abgelesen werden. Unter Verwendung einer weitgehend belastungsunempfindlichen Balkenform, eines temperaturunempfindlichen Balken- und Torsionsdrahtmaterials ist die neue Waage anspruchslös hinsichtlich ihrer Aufstellung und Behandlung.

Summary.

A torsion balance is described, which through the use of a mechanical gearing permits the use of stronger and thus more highly loadable and sturdier wires as central axis. A model with a permissible load up to 2 g and an accuracy of $\pm 10 \mu\text{g}$ is described. The adjustment of the zero point can be checked by optical projection on a ground glass plate and the weight read off at the same time. Since the beam used is quite insensitive to the load, and the beam and torsion wires are constructed of temperature-insensitive materials, the balance is not demanding with respect to its installation and handling.

Résumé.

On décrit une balance de torsion qui, par un dispositif de surcharge mécanique, permet l'emploi comme suspension centrale de fils plus forts et, par suite de charges plus grandes. On décrit un modèle avec une charge de 2 g et une précision de $\pm 10 \mu\text{g}$. Par projection optique sur un verre dépoli, on peut contrôler la position du zéro et lire simultanément le poids. Par emploi d'une forme de fléau indépendante de la charge dans un large domaine, de matériaux pour la construction des fils de torsion et du fléau, insensibles à l'effet de la température, la nouvelle balance est très simple du point de vue de son installation et de son maniement.

Literatur.

¹ Vgl. *J. Lindner*, Mikrochem. **34**, 66 (1948). *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **34**, 152 (1949). *A. H. Corwin*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 258 (1944).

² *G. Gorbach*, Mikrochem. **20**, 254 (1936).

³ *G. Gorbach*, Mikrochemische Arbeitstechnik. Graz: Selbstverlag. 1954.

⁴ *W. Ritchie*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **1830**, 402; zit. nach *W. Félgenträger*, Feine Waagen und Gewichte. 2. Aufl. Berlin: 1932.

⁵ *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. S. 114ff. Wien: J. Springer. 1940.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der
Universität Graz.

Mikrotitrationsen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XI.*

Die Bestimmung des Eisens mit visueller Redoxindikation.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Bei den bisher entwickelten Verfahren zur komplexometrischen Titration des Eisens mit visuellem Endpunkte wurden stets Metallindikatoren verwendet. So vorzüglich derartige Indikatoren bei der Bestimmung anderer Kationen funktionieren, beim Eisen wirken sie nicht voll befriedigend. Dies mag darin begründet sein, daß unter den herrschenden Titrationsbedingungen im Endpunkte die beiden Komplexe gleichgewichte zwischen Eisen und Indikator einerseits, Titrationsmittel andererseits so ungünstig liegen, daß der Umschlag stark von der Indikator- menge abhängig wird, was an Stelle eines scharfen Farbwechsels ein allmähliches Ausbleichen zur Folge hat. Dies wirkt besonders bei Mikrotitrationsen sehr störend (vgl. *Flaschka*¹). Die erste, von *Schwarzenbach*² angegebene Titration arbeitet mit Tiron als Indikator. Es heißt dort in der Beschreibung: „Wenn nicht genügend Indikator zugegen ist, erhält man etwas zu niedere Resultate“. Bei Verwendung von Thiocyanat spielt die Indikator- menge ebenfalls eine erhebliche Rolle, was *Lydersen* und *Gjems*³ in einer eingehenden Untersuchung gezeigt haben. Auch Salicylsäure und Sulfosalicylsäure entsprechen nicht ganz den strengerem Anforderungen, weshalb *Sweetser* und *Bricker*⁴ für diese Modifikation der Eisenbestimmung empfohlen haben, den Endpunkt spektralphoto- metrisch festzulegen.

Beim Eisen handelt es sich um ein Redoxsystem. Auch in einer Eisen(3)salzlösung muß eine, wenn auch noch so geringe, so doch endliche Menge von Eisen(2)-ionen vorhanden sein, anderenfalls sich ja nach der *Nernstschen* Gleichung das Potential $+\infty$ ergäbe. Bei der Titration

* Herrn Univ.-Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet!

mit Äthylendiamintetraacetat (Y^{-4}) wird das dreiwertige Eisen wegen der höheren Komplexkonstante bevorzugt gebunden. Die betreffenden Werte sind⁵:

$$\log K_{Fe^{+3}, Y^{-4}} = 25,1 \text{ und } \log K_{Fe^{+2}, Y^{-4}} = 14,26.$$

Deshalb ist aber auch zweiwertiges Eisen in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat ein ziemlich kräftiges Reduktionsmittel. Diese Tatsachen ermöglichten es *Pribil* und Mitarbeitern⁶, eine komplexometrische Titration des Eisens mit potentiometrischer Endpunktsanzeige auszuarbeiten.

Es war zu erwarten, daß sich dieser Potentialsprung bei Auffinden eines geeigneten Redoxindikators auch zu einer visuellen Indikation heranziehen lassen würde. Zuerst wurde versucht, der anfangs stärker sauren Eisen(3)salzlösung etwas Kaliumjodid zuzusetzen und dann nach Abpuffern auf p_H 2 bis 3 zu titrieren. Der Endpunkt wurde aber durch die Jodstärkereaktion nur sehr mangelhaft angezeigt.

Etwas bessere Ergebnisse konnten mit dem für Ascorbinsäurebestimmungen gebräuchlichen Indikator 2,6-Dichlorphenolindiphenol erzielt werden. Aber von dem nicht sehr farbstarken Indikator wird eine beträchtliche Menge benötigt und der Farbwechsel ist nicht abrupt. Außerdem tritt im Endpunkte keine vollständige Entfärbung ein. Dies mag damit erklärlich sein, daß durch den Luftsauerstoff ein Teil des Eisen(2)ions, das sich bei der Oxydation des Indikators bildet, eine Reoxydation erfährt und beim Einspielen der Endpunktsreaktion dann fehlt, so daß ein kleiner Teil des Indophenols nicht mehr reduziert wird. Gibt man nämlich eine geringe Menge Eisen(2)salzlösung zu, so tritt vollständige Entfärbung ein, die Titration wird hierdurch aber ungenauer und weniger einfach.

Nun haben *Erdey* und *Bodor*⁷ für die von ihnen entwickelte Ascorbinometrie das Variaminblau B als neuen Indikator eingeführt. Ihrer chemischen Formel nach ist diese Substanz 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin. Versuche, sie zur Anzeige des Endpunktes bei komplexometrischen Eisentitrationsen zu verwenden, ergaben sofort ausgezeichnete Resultate. Entgegen dem Verhalten der oben erwähnten Indikatoren tritt hier eine vollständige Entfärbung ein, obwohl natürlich auch hier mit einer Reoxydation des nach Indikatorzugabe gebildeten Eisen(2)-ions zu rechnen ist. Wir neigen dazu, das Ausbleiben der hierdurch zu erwartenden Störung daraus zu erklären, daß es sich beim Variaminblau, wie *Erdey* und *Bodor* gezeigt haben, um einen zweielektronigen Redoxvorgang handelt. Zur Sicherstellung dieser Vermutung und zur Klärung des Verhaltens wären weitere Untersuchungen nötig. Was immer aber auch der Grund für das einwandfreie Funktionieren des Indikators sein mag, ist für seine praktische Anwendung belanglos, sofern nur die Experimente sein klagloses Reagieren erwiesen haben.

Wesentlich für die Verwendung des Variaminblaus ist auch, daß die Empfindlichkeit, mit der durch das Auftreten einer violetten Färbung die Anwesenheit von Eisen(3)-ionen angezeigt wird, um ein beträchtliches höher ist als z. B. bei der Thiocyanatreaktion, was sich grob quantitativ ganz einfach an Verdünnungsreihen in Reagensgläsern zeigen läßt. Es scheint ferner wichtig, besonders darauf hinzuweisen, daß das Auffinden eines Redoxindikators zur komplexometrischen Eisenbestimmung nicht nur im Hinblick auf eine Verbesserung des Umschlages von Bedeutung ist. Handelt es sich darum, das Eisen in einer Auflösung der Restoxyde zu bestimmen, und titriert man hierbei gegen einen Indikator, der selbst ein Komplexbildner ist und obendrein in größeren Mengen zugesetzt werden muß, dann können bei der Bestimmung von Aluminium, Titan und anderen Elementen in der auf Eisen austitrierten Lösung Störungen erwartet werden. Bei einem Redoxindikator von der Art des Variaminblaus sind solche Befürchtungen gegenstandslos.

Ein weiterer Vorteil des Arbeitens mit einem Redoxindikator besteht darin, daß die Einhaltung des für die Titration vorgeschriebenen p_H -Wertes nicht so streng zu handhaben ist, wie bei Metallindikatoren, wo die p_H -bedingte Verschiebung zweier Komplexgleichgewichte sehr rasch Verhältnisse schaffen kann, die zu fehlerhaften Resultaten führen.

Es wurde auch versucht, die inverse Titration [nämlich Äthylendiamintetraacetat mit Eisen(3)maßlösung] durchzuführen. Dies schien für die Bestimmung verschiedener anderer Kationen wie Wismut, Aluminium u. a. m. bedeutsam. Leider aber ist die umgekehrte Titration unmöglich. Während die Entfärbung des Indikators durch ein Reduktionsmittel praktisch momentan erfolgt, tritt die Oxydation beim Einfallen des ersten Tropfen überschüssigen Eisen(3)ions nur sehr schleppend und langsam ein. Ob sich diese Reaktion durch irgendwelche Zusätze katalytisch beschleunigen läßt, müßte noch näher untersucht werden.

Lösungen und Reagenzien.

0,01-m Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamintetraacetat-dihydrat (Komplexon III der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz): 3,722 g Substanz werden in redestilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

0,01-m Eisen(3)salzlösung: Es wurde die berechnete Menge an Mohrschem Salz eingewogen, mit Salpetersäure oxydiert und zu definiertem Volumen mit redestilliertem Wasser aufgefüllt.

Indikatorlösung: Variaminblau B HCl in 1%iger wäßriger Lösung.

10% Natriumacetat in Wasser.

Arbeitsvorschrift.

Die schwach saure Probelösung (50 bis 100 ml) wird durch Zugabe von Natriumacetatlösung auf p_H 2 bis 3 gebracht (eben leichte Bläuung

von Kongopapier) und auf 40 bis 50° C erwärmt. Sodann fügt man 1 Tropfen Indikatorlösung zu und titriert sofort (!) bis zum Umschlag

Tabelle 1. Titration von 0,01-m Eisen(3)salzlösung mit 0,01-m Komplexon III gegen Variaminblau B.

Eisen in mg		
gegeben	gefunden	Differenz
0,86	0,88	+ 0,02
0,90	0,90	0,00
1,20	1,18	— 0,02
1,62	1,63	+ 0,01
1,80	1,78	— 0,02
2,41	2,40	— 0,01
3,61	3,61	0,00
4,75	4,72	— 0,03
5,14	5,16	+ 0,02
7,95	7,99	+ 0,04
8,88	8,86	— 0,02

nach rein Gelb (Farbe des Eisenkomplexes). Vor dem Endpunkt verblaßt die Farbe rasch auf ein neutrales Grau, zu dessen Umfärbung noch 1 bis 2 Tropfen Maßlösung nötig sind.

1,00 ml 0,01-m Maßlösung $\equiv$ 0,5585 mg Fe.

Über die Genauigkeit der Titration geben die Zahlen in Tabelle 1 Aufschluß. Es wurde mit 10-ml-Büretten mit $\frac{1}{50}$ -Teilung gearbeitet. 1 Tropfen der 0,01-m Maßlösung entspricht zirka 0,02 mg Eisen. Man erkennt aus den Daten der Tabelle, daß die Genauigkeit durch den Tropfenfehler begrenzt ist.

Herrn Prof. Dr. *Erdey* verdanke ich die freundliche Überlassung von gereinigtem Variaminblau B. Die Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz, überließ mir Präparate ihrer Produktion. Den Genannten auch hier für die Unterstützung der Arbeit zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

Zusammenfassung.

Eisen(3) bildet mit Äthylendiamintetraacetat einen um zirka 10 Zehnerpotenzen stabileren Komplex als Eisen(2). Dies bedingt, daß bei der komplexometrischen Titration von Eisen(3), das stets minimale Spuren von Eisen(2) enthält, im Endpunkt ein Potentialsprung auftritt. Dieser kann, da der Eisen(2)-Komplex ein starkes Reduktionsmittel darstellt, durch einen geeigneten Redoxindikator angezeigt werden. Als solcher hat sich das von *Erdey* und *Bodor* eingeführte Variaminblau B (4-Amino-4'-methoxydiphenylamin) hervorragend bewährt. Der Farbwechsel ist sehr scharf und gestattet die Titration von Eisen mit 0,01-m Maßlösung von Äthylendiamintetraacetat auf 1 Tropfen genau, was zirka 20 μ g Eisen entspricht.

Summary.

The complex formed by iron(III) with ethylenediaminetetraacetate is more stable than the corresponding iron(II) complex by several powers of 10. Consequently, since there is always a minimal amount of iron(II) present, a potential jump is always observed at the endpoint of the complexometric titration of iron(III). This can be shown by means of a suitable

redox indicator because the iron(II) complex¹ is a powerful reductant. Variamin blue B, (4-amino-4'-methoxy-diphenylamine) introduced by *Erdey* and *Bodor*, has proved excellent. The color change is exceedingly sharp and the titration of iron with 0.01 *M* solution of ethylenediaminetetraacetate can be accomplished to within one drop. This accuracy corresponds to approximately 20 μg of iron.

Résumé.

Le fer trivalent forme avec l'éthylène-diamine-tétracétate un complexe environ 10 fois plus stable que le complexe avec le fer-II. Ceci impose que lors du titrage complexométrique du fer-III qui renferme toujours de minimes traces de fer-II, un saut de potentiel se produise au point d'équivalence. Celui-ci peut, du fait que le complexe de fer-II représente un agent de réduction puissant, être décelé par un indicateur redox convenable. Comme tel convient le bleu Variamine B (amino-4 méthoxy-4' diphenylamine) introduit par *Erdey* et *Bodor*. Le changement de teinte est très net et permet le titrage du fer avec une liqueur titrée 0,01 *M* d'éthylènediamine-tétracétate, précis à une goutte près, ce qui correspond à environ 20 μg de fer.

Literatur.

- ¹ *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).
- ² „Komplexonmethoden“, Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
- ³ *D. Lydersen* und *O. Gjems*, Z. analyt. Chem. **138**, 249 (1953).
- ⁴ *P. B. Sweetser* und *C. E. Bricker*, Analyt. Chemistry **25**, 253 (1953).
- ⁵ *G. Schwarzenbach* und *J. Heller*, Helv. Chim. Acta **34**, 576 (1951).
- ⁶ *R. Přibil*, *Z. Koudela* und *B. Matyska*, Coll. Czechosl. Chem. Com. **16**, 80 (1951).
- ⁷ *L. Erdey* und *A. Bodor*, Z. analyt. Chem. **137**, 410 (1953).

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie der Masaryk-Universität,
Brünn, Tschechoslovakei.

Eine neue Methode der Schmelzpunktbestimmung für hygroskopische Substanzen.

Von

Aleš Sekera und Jaroslav Pokorný.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 4. März 1954.)

Trotz großer Fortschritte, die die chemische bzw. physikalisch-chemische Laboratoriumstechnik in den letzten Jahrzehnten gemacht hat, kann von den Ergebnissen der schon mehr oder weniger veralteten Methoden für die Bestimmung des Schmelzpunktes hygroskopischer Substanzen nur recht wenig nutzbringend verwertet werden. In den bekannten Handbüchern der Laboratoriumspraxis findet man meistens veraltete und ungeeignete Methoden, soweit darin überhaupt Angaben über die Schmelzpunktbestimmung hygroskopischer Substanzen enthalten sind. Auch in Referatzeitschriften fanden wir keine Arbeit, die dieses Problem speziell behandelt.

Die übliche Laboratoriumspraxis benützt für die Bestimmung des Schmelzpunktes hygroskopischer Substanzen am häufigsten zugeschmolzene Kapillarröhrchen. Dieses Verfahren leidet aber an einem prinzipiellen Mangel, denn der getrocknete Stoff kommt beim Einschmelzen in das Kapillarröhrchen mit atmosphärischer Feuchtigkeit in Berührung, wodurch er wieder Feuchtigkeit aufnimmt, was natürlich zu fehlerhaften und nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen muß.

Der gleiche Nachteil haftet auch den Methoden von *Hübner*¹ und *Witt*² an, wobei die Substanz in Reagensröhrchen auf eine höhere Temperatur (100 bis 110°) bei gleichzeitiger Zufuhr trockener Luft erwärmt wird. Nur *Backer*³ hilft diesem Übelstand ab, indem er die Schmelzpunktbestimmung in einem evakuierten, H-förmigen Glasapparat durchführt, dessen einer Schenkel die Probe, der andere Phosphorpentoxyd enthält. Für die tägliche Praxis ist diese Apparatur jedoch wenig vorteil-

haft. Sie ist unnötig groß und beansprucht daher auch zu viel Untersuchungsmaterial.

Die später von *Kofler*⁴ ausgearbeitete Mikromethode, bei der die Schmelzpunktbestimmung auf einem Mikroskopheiztisch durchgeführt wird, beseitigte in den meisten Fällen die erwähnten Schwierigkeiten, aber nur bei Stoffen, die über zirka 150° schmelzen. Die Bestimmung niedriger Schmelzpunkte von hygroskopischen Substanzen, besonders solcher, die unter 100° schmelzen, war damit aber nicht in restlos befriedigender Weise ermöglicht. *Fischer*⁶ erwähnt zwar ganz allgemein, es sei sehr wohl möglich, den Schmelzpunkt hygroskopischer Substanzen in einer evakuierten Mikroküvette zu bestimmen, gibt aber keine näheren Angaben über diese Methode und zieht offenbar die Anwendung eines Trockenmittels nach dem Einfüllen in die Kapillare nicht in Betracht.

Wir waren hier vor die Aufgabe gestellt, die Schmelzpunkte einer Reihe hygroskopischer, relativ niedrig schmelzender Stoffe zu bestimmen. Da bei keiner der angeführten Methoden mit Ausnahme der *Backerschen* die Gewähr für die Ermittlung konstanter und zutreffender Werte gegeben ist, versuchten wir, eine allgemein anwendbare, neue Methodik aufzufinden. Dies ist uns mit Hilfe einer „Trockenküvette“ (s. Abb. 1) gelungen, in deren verengtem Teil sich die Probe befindet, die in geschlossenem, evakuiertem Raum unter der Einwirkung eines wirklichen Trockenmittels steht. Nach vollkommener Trocknung wird das Kapillarröhrchen von dem erweiterten Teil der Mikroküvette abgeschmolzen, wodurch jedes Eindringen atmosphärischer Feuchtigkeit verhindert wird. Diese Maßnahme hat zur Folge, daß die Substanz vollkommen trocken zum Schmelzen gebracht wird.

Die Tabelle 1 zeigt, daß nach unserem Verfahren der Schmelzpunktbestimmung unter Verwendung der Trockenküvette für hygroskopische Substanzen zum Teil recht erheblich höhere Werte erhalten werden. Insbesondere im Vergleich zu dem Verfahren des Einschmelzens in eine

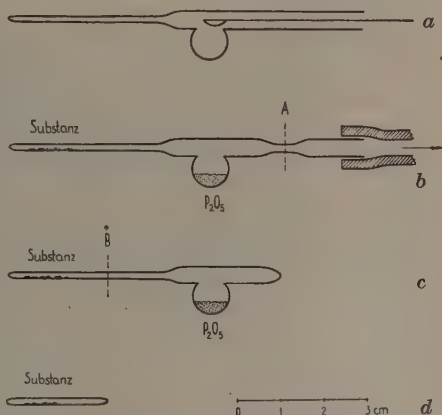


Abb. 1. Schema des Arbeitsverfahrens unter Benutzung der Trockenküvette. a) Trockenküvette (mit Löffelchen zur Füllung mit Trockenmittel); b) gefüllte Küvette beim Evakuieren; c) gefüllte evakuierte Küvette beim Trocknungsprozeß; d) abgeschmolzenes Kapillarröhrchen zur Schmelzpunktbestimmung.

Kapillare ohne Anwendung eines Trockenmittels ergeben sich deutliche Unterschiede. Aber auch ein Vergleich mit den auf dem Heiztisch nur mit Hilfe eines Objektträgers bestimmten Schmelztemperaturen ergibt, daß bei hygroskopischen, niedrig schmelzenden Substanzen durch die *Koflersche* Methode keine konstanten und hinreichend genauen Werte erhalten werden können.

Tabelle 1. Vergleich der durch verschiedene Methoden bestimmten Schmelzpunkte.

Substanz	Schmelzpunktbestimmung		
	im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen	nach <i>Kofler</i> auf dem Objektträger	unter Benutzung der Trockenküvette
	A	B	C
Acetamid	76°	74°	81°
Methylaminhydrochlorid	230,5—231,5°	232°	230,5°
Carbaminsäure-diäthylamino-äthylesterhydrochlorid	143,5—144,5°	144,5°	144,5°
Morpholin-N-carbonsäure-diäthylaminoäthylesterhydrochlorid ..	131—132°	128,5°	135°
Dimethylaminhydrochlorid	93—97°	114—119°	132°
Piperazin	103,5°*	91°	112°*
Monochloressigsäure	60°	59°	63°
Trichlorisobutylalkohol	90,5°	91—92°	97°
Ammoniumrhodanid	144,5°	148°	149,5°

* Schmelzpunkt des Sublimates an der oberen Wand des Kapillarröhrchens.

Unsere neue Methodik ist sehr einfach durchführbar und erfordert keine teure Apparatur. Die Mikroküvetten können im Laboratorium angefertigt oder auch käuflich erworben und in Vorrat gehalten werden; aber es ist wichtig, die Kapillarröhrchen abgeflacht und streng gleichförmig anfertigen zu lassen. Es ist gewiß nicht nötig zu betonen, daß diese Methode nicht bloß zur Schmelzpunktbestimmung am *Koflerschen* Heiztisch geeignet ist. Der Schmelzpunkt einer in das Kapillarröhrchen eingeschmolzenen Substanz kann nach jeder beliebig gewählten Methode (z. B. auch in Schwefelsäure) bestimmt werden; die zu diesem Zweck bestimmten Trockenküvetten brauchen dann natürlich im kapillaren Anteil nicht abgeflacht zu sein.

Bei der Schmelzpunktbestimmung von leicht sublimierenden Stoffen ist es oft nötig, da der an der oberen Wand des Kapillarröhrchens festhaftende Stoff nicht durchsichtig ist, den Schmelzpunkt des Sublimates zu bestimmen, worauf schon *Fischer*⁶ hingewiesen hat. Da der Schmelz-

punkt des Sublimates in der Regel um einige Grade höher liegt als der wirkliche korrigierte Wert, ist es natürlich nötig, dies eigens zu erwähnen (s. z. B. Tabelle 1, Piperazin).

Experimenteller Teil.

Alle angeführten Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden am *Koflerschen* Heiztisch bestimmt. Bei der Schmelzpunktbestimmung in Kapillarröhrchen wurde nach *Fischer*⁶ ein Metallplättchen mit eingeschnittenem Schlitz benutzt.

Wir verwenden für unsere Methode Röhrchen von zirka 5 mm Durchmesser, die an einem Ende offen sind und deren anderes Ende in eine flachgedrückte Kapillare von zirka 50 mm Länge, 3 mm Breite und 1 mm Höhe ausgezogen ist. Knapp vor der Verengung des Röhrchens befindet sich am breiteren Teil der Küvette eine geblasene oder angeschmolzene Ausbuchtung, die zur Aufnahme des Trockenmittels bestimmt ist (s. Abb. 1a).

Die im Vakuum 24 Stunden über Phosphorpentoxyd vorgetrocknete Substanz wird durch leichtes Klopfen in die flache Kapillare gefüllt. Dann bringt man mittels eines kleinen Glaslöffelchens Phosphorpentoxyd in die Ausbuchtung des Röhrchens und verengt den weiten Teil der Küvette an der Stelle A am besten mittels zweier gegenüber gestellter Mikrobrenner, ohne die Küvette zu drehen. Dann wird die Küvette an eine Vakuumpumpe angeschlossen (Abb. 1b), evakuiert und an der verengten Stelle A abgeschmolzen (Abb. 1c). Die evakuierte Küvette wird nach 24 Stunden bei B neuerdings abgeschmolzen, wodurch die Substanz vom Trockenmittel getrennt und zur Schmelzpunktbestimmung bereit ist (Abb. 1d).

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Methode zur Schmelzpunktbestimmung hygroskopischer Substanzen ausgearbeitet, die sich besonders bei niedrig schmelzenden Substanzen gut bewährt. Eine besondere Küvette wird beschrieben, die zum Trocknen und Einschmelzen der Substanz dient, ohne daß diese mit der atmosphärischen Feuchtigkeit in Berührung kommt. Die so erhaltenen Schmelzpunkte liegen im Vergleich zu sonst üblichen Verfahren höher.

Summary.

A new method was developed for taking the melting points of hygroscopic materials. It has proved excellent, especially for low melting substances. A special cell is described for the drying and fusion of the sample out of contact with the moisture of the air. The melting points obtained are higher than those given by the usual procedures.

Résumé.

On a étudié une nouvelle méthode pour la détermination du point de fusion des substances hygroscopiques, se vérifiant bien surtout pour les substances fondant bas. On décrit une cuvette spéciale qui sert au séchage et à la fusion de la substance sans que celle-ci ne vienne au contact de l'humidité atmosphérique. Par comparaison avec d'autres méthodes usuelles, les points de fusion obtenus se trouvent quelque peu plus élevés.

Literatur.

- ¹ *R. Hübner*, Ann. Chem. **223**, 240 (1884).
- ² *N. O. Witt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 759 (1915).
- ³ *H. Backer*, Chem. Weekbl. **16**, 1564 (1919).
- ⁴ *L. und A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Wagner. 1948.
- ⁵ *R. Fischer*, Mikrochem. **28**, 173 (1940).

Laboratoire Enseignement de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris 5^e.

Sur quelques étalons de p_H faciles à préparer.

Par

R. Schaal et P. Souchay.

(Reçu le 10 mars 1954.)

Généralités.

Étalonnage des électrodes de verre.

Dans les dix dernières années, de nombreux travaux d'une très grande précision ont été effectués dans le but d'aboutir à une standardisation des mesures de p_H . Leurs Auteurs ont en particulier déterminé les constantes de différents acides par l'emploi de cellules sans potentiel de jonction et ont mis en évidence l'influence de ce dernier dans les cellules habituellement employées lorsqu'on utilise comme référence une électrode à calomel saturée. Les résultats obtenus ont conduit à définir une échelle *pratique* de p_H , utilisable avec les chaînes d'électrodes usuelles, différant très peu de l'échelle thermodynamique qu'il n'est pas possible d'atteindre par les électrodes du type calomel. En fait, les 2 échelles coïncident pratiquement entre 4 et 9, pour différer de quelques centièmes de p_H au delà, par suite de la variation des potentiels de jonction.

Pour étalonner une électrode de verre par rapport à une électrode à calomel,

*Manov*¹ recommande d'utiliser l'acide chlorhydrique 0,1 N, le biphthalate de potassium, le mélange de phosphates mono et bisodique, le borax.

Bates^{2,3} recommande en plus le tétraxalate de potassium, le bitartrate de potassium et le phosphate trisodique.

Emploi de solutions saturées.

Parmi ces tampons, dont certains en réalité ne présentent qu'un pouvoir tampon très faible et sont plus exactement des solutions étalons de valeur fixe et reproductible, l'un d'eux est très facile à préparer: bitartrate de potassium, préconisé par *Lingane*⁴.

Sel peu soluble: 0,028 M à 20°, 0,034 M à 25°; il se sature très rapidement en solution et présente un p_H de 3,555 à 25°. Même si la saturation

a été effectuée à une température différente de celle de la mesure, la variation de p_H est inférieure à $1/500$: la variation de p_H avec la dilution est en effet pratiquement nulle avec un tel sel. D'autre part, le coefficient de température est très faible, environ $1/1000$ de p_H par degré, ce qui rend négligeable la correction de température.

La préparation des tampons nécessaires à l'étalonnage des électrodes de verre deviendrait particulièrement simple et rapide, s'il était possible de disposer d'une gamme de sels peu solubles dont la mise en solution permettrait de réaliser les p_H nécessaires.

Une telle substance doit répondre aux caractéristiques suivantes:

1° Présenter un pouvoir tampon suffisant:

a) La courbe de titrage de l'acide correspondant ne doit pas présenter de saut de p_H au point correspondant à la composition stoechiométrique du sel.

b) Il doit être suffisamment soluble, mais une trop grande solubilité nuirait à la rapidité de la saturation.

2° La saturation doit s'effectuer très rapidement. Sinon, le p_H de la solution doit varier relativement peu avec la dilution (Ex: Borax), de façon que si la saturation a été incomplète, le p_H soit peu affecté.

3° Le coefficient de température du p_H de la solution doit être le plus faible possible. C'est généralement le cas en milieu acide, où les mesures de p_H ne nécessitent pas une constance absolue de la température, mais non pas en milieu alcalin où les coefficients de température sont beaucoup plus élevés.

Sels utilisables en milieu alcalin.

Carbonate de lithium.

En milieu alcalin, il n'existe qu'une seule solution utilisable pratiquement: phosphate trisodique², mais cette solution est longue à préparer et se conserve difficilement (carbonatation).

Nous avons ainsi été amenés à chercher une solution simple à préparer et donnant une valeur située dans la région $p_H = 11$ à 12.

Le carbonate de lithium est moins soluble à chaud qu'à froid: 1,33 g% à 20°, 0,72 g% à 100°. Cette solubilité est faible et la solution se sature rapidement en prenant un p_H de 11,44 à 20°.

Il est facile de préparer le carbonate de lithium en précipitant un sel soluble de Lithium (SO_4Li_2) par le carbonate de sodium: nous avons vérifié que les proportions des constituants n'ont aucune influence sur le p_H donné par le produit final. Cependant, pour obtenir un produit aisément filtrable et lavable, il vaut mieux employer un léger excès de sulfate de lithium que l'on précipite à l'ébullition*.

* Les échantillons commerciaux ont donné des valeurs légèrement supérieures allant jusqu'à 0,05 p_H environ.

Par exemple, nous avons précipité à l'ébullition une solution concentrée de 130 g de SO_4Li_2 par 200 g de $CO_3Na_2 \cdot 10 H_2O$ en solution saturée à $60^\circ C$. Laisser refroidir. Filtrer. Laver à l'eau jusqu'à disparition des ions sulfates. Sécher ensuite à 250° pendant 2 heures. Le sel solide se conserve bien.

Il suffit alors de saturer en sel de l'eau distillée exempte de gaz carbonique, de laisser reposer une $1/2$ heure et de décantier la solution pour effectuer la mesure.

Comme pour tous les tampons en milieu alcalin, le coefficient de température n'est pas négligeable et est un peu plus fort que celui de la solution de borax, 0,01 N. (Voir tableau à la fin du mémoire.)

Variation du p_H du CO_3Li_2 saturé en fonction de t° .

14	11,51
16	11,49
18	11,46
20	11,44
22	11,42
24	11,40
26	11,36

La variation est de l'ordre du $1/100$ de p_H par degré, aux alentours de la température ordinaire; elle est dix fois supérieure aux valeurs obtenues en milieu acide. Il est nécessaire d'effectuer toutes ces mesures dans une pièce à température constante ou dans un thermostat.

Nous avons utilisé, pour ces déterminations, la méthode potentiométrique ordinaire, avec une électrode à Hydrogène et une électrode au Calomel saturée, dans une étuve à air, où la température était réglée au $1/10$ de degré.

Borax.

Le borax en solution saturée présente un coefficient beaucoup faible que la solution 0,01 M habituellement employée. Sa solubilité est de l'ordre de celle du Carbonate de lithium; la saturation semble s'effectuer moins rapidement, mais la dilution influe assez peu sur le p_H . Cette solubilité augmente avec la température et comme le p_H des solutions tend à croître avec leur concentration⁵ cet effet s'oppose au coefficient négatif et l'amoin-drit sans toutefois l'annuler.

t°	p_H
14	9,40
16	9,39
18	9,38
20	9,37 $K = 0,005 p_H$ par degré
22	9,36
24	9,35
26	9,34

Conclusions.

Nous conseillons pour un étalonnage d'une électrode de verre ordinaire l'emploi des deux étalons: Bitartrate de Potassium-Borax saturé. En milieu alcalin, Carbonate de Lithium (en tenant compte de l'erreur Sodium, surtout si l'électrode n'est pas d'un type spécial pour ces mesures).

Pour des mesures très précises (de l'ordre du $1/100$ pH) nous conseillons de choisir dans le tableau suivant les étalons correspondants à la zone de mesure envisagée, et d'adopter ces valeurs comme référence.

t°	HCl 0,1 M	Tétr- oxalate de Potassium (0,01 M)	Bitartrate de Pot. sat.	Biphtal- ate de Potass. (0,05 M)	Phos- phates	Borax 0,01 M	Borax saturé	Carbo- nate de Lithium sat.	Phos- phate Trisodique (0,01 M)
15	1,10	2,15	3,55	4,00	6,90	9,27	9,40	11,50	—
20	1,10	2,15	3,56	4,00	6,88	9,22	9,37	11,44	11,85
25	1,10	2,15	3,56	4,01	6,86	9,18	9,35	11,38	11,72
30	1,10	2,16	3,56	4,01	6,85	9,14	9,31	—	11,38

Phtalate de Potassium = 10,13 g/l sel desséché à 105° c pendant 1 heure.

Phosphates = 3,402 g Phosphate monopotassique + 3,549 g Phosphate disodique (desséché pendant 2 h à 130° p. 11).

Borax = 3,84 g/l pesé à l'air.

Phosphate Trisodique: préparé à partir de phosphate disodique et de soude.

Résumé.

L'étalonnage des électrodes de verre, dans la pratique courante, est grandement facilité par l'emploi de solutions tampons étalons préparées rapidement en dissolvant, à saturation, des sels purs. Au bitartrate préconisé par *Lingane*, nous ajoutons le carbonate de lithium, et le borax (dont le coefficient de température est inférieur à celui du borax non saturé), utilisables en milieu alcalin.

Zusammenfassung.

Die Eichung von Glaselektroden für die laufende Praxis wird wesentlich vereinfacht durch die Verwendung von Standard-Puffer-Lösungen, die durch Sättigung mit reinen Salzen rasch herstellbar sind. Dem von *Lingane* vorgeschlagenen Bitartrat setzen wir Lithiumcarbonat und Borax zu (dessen Temperaturkoeffizient geringer ist als in nicht gesättigten Boraxlösungen). Diese Pufferlösung eignet sich für das alkalische Gebiet.

Summary.

The standardization of glass electrodes in routine practice is greatly facilitated by the use of buffer solutions which are rapidly prepared by dissolving pure salts to the saturation point. To bitartrate, recommended

by *Lingane*, we add lithium carbonate, and borax (whose temperature coefficient is less than that of unsaturated borax). These can be employed in alkaline surroundings.

Bibliographie.

¹ *G. G. Manov, N. J. de Lollis et S. F. Acree*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **33**, 287 (1944).

² *R. G. Bates, G. D. Pinching et E. R. Smith*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **45**, 418 (1950).

³ *R. G. Bates, V. E. Bower, R. G. Miller et E. R. Smith*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **47**, 433 (1951).

⁴ *J. J. Lingane*, Analyt. Chemistry **19**, 810 (1947).

⁵ *A. Rosenheim et F. Leyser*, Z. anorg. Chem. **119**, 1 (1921). *I. M. Kolthoff et W. Bosch*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46**, 180 (1927). *G. Carpeni et P. Souchay*, J. chim. phys. **42**, 149 (1945).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie und dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule (Technical University) Wien.

Ein Trennungsgang in einem Tropfen*.

Ein Beitrag zur Ringofenmethodik und Tüpfelanalyse.

Von

Herbert Weisz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. März 1954.)

Schon sehr bald nach Beginn der systematischen Bearbeitung der Tüpfelnachweise setzten Bemühungen ein, sie zur Analyse von Substanzgemischen heranzuziehen. *E. Hauser*¹ war der erste, der eine systematische Untersuchung der Schwefelammoniumgruppe nur mit Hilfe von Tüpfelreaktionen vorschlug. Einige Trennungsgänge wurden in der Folgezeit mitgeteilt, die mit einer beschränkten Anzahl von Trennungsoperationen die vorhandenen Ionen in Gruppen teilen, so daß deren Nachweis mit Hilfe bekannter Reaktionen möglich ist^{2,3,4,5,6}.

Solange es noch nicht für alle Ionen Spezialreaktionen gibt, die eine Identifizierung mit genügend großer Empfindlichkeit unabhängig von gleichfalls vorhandenen Fremdionen erlauben, werden Trennungsoperationen zur Bestimmung von Substanzgemischen kaum zu umgehen sein. Die Entwicklung der Chemie der spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen zeigt aber deutlich, daß wir von diesem Idealzustand noch weit entfernt sind. Die Durchführung eines Trennungsganges wäre aber selbst dann noch in gewissen Fällen der direkten Identifizierung in einem Gemisch vorzuziehen, namentlich wenn die zur Verfügung stehende Probemenge extrem klein ist und ein Verdünnen auf eine der Zahl der durchzuführenden Nachweise entsprechende Zahl von Tropfen nicht empfehlenswert ist. Außerdem würden die in einem Probetropfen neben dem nachzuweisenden Ion noch vorhandenen Proben-

* Für das große Interesse und die stete Förderung meiner Arbeit erlaube ich mir an dieser Stelle dem Vorstand des Institutes, Herrn o. ö. Prof. Dr. *Robert Strebing*er, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

anteile ungenützt verworfen, was bei vielen Untersuchungen einen Substanzverlust darstellt, der keineswegs zu vernachlässigen ist.

Die von mir in einer früheren Arbeit beschriebene Ringofenmethodik⁷ erlaubt das quantitative Auswaschen der in einem Probetropfen vorhandenen löslichen Anteile und deren Konzentrierung in einer scharfen Ringzone unabhängig von der Menge des Lösungsmittels. Dieser Umstand ermöglicht die Durchführung eines Trennungsganges in einem einzigen Probetropfen. Es wurde ein Trennungsgang ausgearbeitet, der folgende Ionen berücksichtigt: Pb, Bi, Cu, Cd, Sb, Sh, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Zn, Ti. Auf Erdalkalien und Alkalien muß in üblicher Weise gesondert geprüft werden. Die Durchführung der Trennungsoperationen und der einzelnen Identitätsreaktionen sei im folgenden beschrieben. Über die dazu nötigen Geräte — eines zur bequemen Fällung mit gasförmigen Reagenzien und der Ringofen — ebenso wie über deren Anwendung wurde bereits ausführlich berichtet⁷.

Ausführung des Trennungsganges.

Der nicht zu stark salzsaure Probetropfen (höchstens 2-n an Salzsäure) wird in die Mitte eines Rundfilters (Schleicher u. Schüll Nr. 589¹, Schwarzband, 7 cm Durchmesser) aufgebracht. Ich verwende hierzu mit Vorteil eine Kapillarpipette, wie sie in Abb. 1a dargestellt ist, um zu Vergleichszwecken immer gleich große Probemengen von $1,5\ \mu\text{l}$ aufzubringen: An einem als Haltegriff dienenden Glasstab ist eine nach unten konisch verjüngte Kapillare seitlich angeschmolzen, deren Länge kleiner ist als die Steighöhe üblicher wäßriger Lösungen in ihr, was eine mühelose vollständige Füllung durch bloßes Eintauchen ermöglicht.

Das Rundfilter mit dem Probetropfen wird in die Glasapparatur zur Fällung mit gasförmigen Reagenzien⁷ eingebracht und mit Schwefelwasserstoff (aus ZnS und H_2SO_4) gefällt; nach etwa einer Minute wird der Tüpfelfleck mit einem Tropfen Alkohol, dem sehr wenig Salzsäure (2 bis 3 Tropfen auf 50 ml) zugesetzt wurde, benetzt und weiterhin Schwefelwasserstoff darübergeleitet. Falls sehr viele durch Schwefelwasserstoff fällbare Anteile vorhanden sind, was jetzt schon ohne weiteres zu erkennen ist, empfiehlt es sich, ein zweites Mal mit Alkohol zu benetzen und die Fällung mit Schwefelwasserstoff zu vervollständigen.

Sodann wird das Filter mit dem Tüpfelfleck auf den Ringofen zentrisch aufgelegt. Wenn nötig, benetzt man den Fleck mit einem Tropfen Alkohol und wäscht in der früher geschilderten Weise mit 0,1-n Salzsäure, der



Abb. 1.

etwas Schwefelwasserstoffwasser beigelegt wurde, die Ionen der Ammoniumsulfid-Gruppe, die ja nicht durch Schwefelwasserstoff fixiert wurden, in die Ringzone aus. Mit maximal 10 Tropfen ist die Extraktion vollständig.

Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird der Tüpfelfleck mit einem 12-mm-Lochseisen aus dem Filter ausgestanzt. Das übrige Filter enthält nunmehr in einer scharfen Zone konzentriert alles Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Al und Ti und wird als Ring I bezeichnet; die Ionen dieser Gruppe müssen nicht mehr weiter getrennt werden, da für alle diese Ionen eindeutige Identifizierung möglich ist.

Das ausgestanzte kleine Filterscheibchen (12 mm Durchmesser) enthält im ursprünglichen Tüpfelfleck alle übrigen Ionen als Sulfide. Diese werden nun oxydiert. Zur bequemeren Handhabung wird das Scheibchen in die kleine handliche Haltevorrichtung aus Glas gelegt, die in Abb. 1b gezeigt ist. Mit einem kleinen Tropfen Alkohol benetzt, dessen Größe so zu bemessen ist, daß er nicht über den ursprünglichen Tüpfelfleck hinausreicht, wird das Scheibchen Bromdämpfen ausgesetzt, was am einfachsten in der Weise geschieht, daß man es in eine weithalsige Flasche mit Bromwasser hineinhält, natürlich ohne in die Flüssigkeit einzutauchen. Nach etwa einer Minute räuchert man in gleicher Weise über Ammoniak; sollte die Oxydation noch nicht vollständig sein, was man leicht an der Färbung des Tüpfelfleckes erkennt, so hält man abermals über Brom und dann über Ammoniak. Wenn die Oxydation auch dann noch nicht beendet ist, was wohl nur sehr selten zutrifft, kann man eventuell durch Aufbringen eines Tropfens Wasserstoffperoxyd (5 bis 10%ig) die Oxydation vervollständigen. Auf jeden Fall muß zum Schluß gründlich über Ammoniak geräuchert werden. Sodann wird das Filterscheibchen im Trockenschrank getrocknet, um Zinn und Antimon sicher zu fixieren, da vor allem das Zinnhydroxyd in so feiner Verteilung ausfällt, daß ein Teil davon bei der nachfolgenden Extraktion mit Ammoniak mitwandern könnte. Das Scheibchen enthält nunmehr alles Blei als Bleisulfat, Kupfer und Cadmium als Tetramminkomplex, Antimon und Zinn als Hydroxyde in der höheren Wertigkeitsstufe und Wismut vermutlich als basisches Sulfat.

Nach dem Trocknen wird das Filterscheibchen auf die Mitte eines neuen Rundfilters gelegt, mit diesem auf den Ringofen gebracht und mit verd. Ammoniak alles Kupfer und Cadmium sicher in eine Ringzone des darunter liegenden Filters ausgewaschen. Das Rundfilter wird getrocknet und als Ring II bezeichnet; es enthält in einer scharfen Zone konzentriert alles Kupfer und Cadmium.

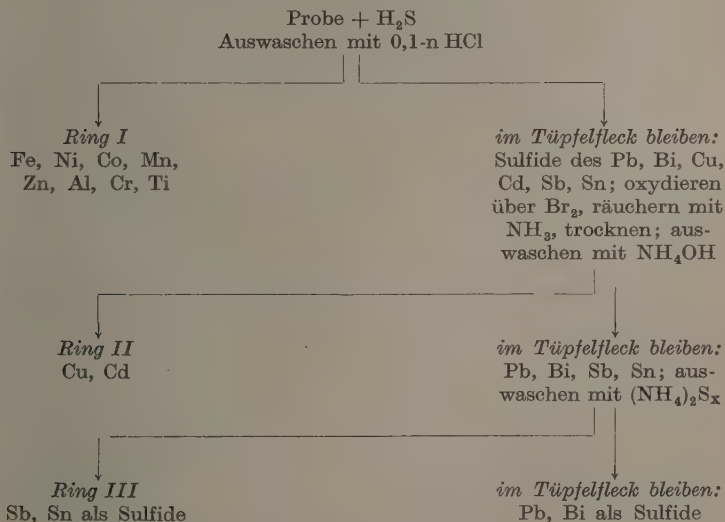
Diese Art der Trennung erwies sich aus einer Reihe von Gründen als zweckmäßiger als die im Schwefelwasserstoffgang übliche Trennung mit gelbem Schwefelammonium, die erst an anderer Stelle dieses Analysenganges Anwendung findet.

Das Filterscheibchen, auf dem alles Pb, Bi, Sn, Sb im ursprünglichen Tüpfelfleck vorhanden, aber nun naturgemäß wegen der Farblosigkeit des Bleisulfates bzw. der Hydroxyde von Sb, Sn, Bi nicht sichtbar ist, wird abermals auf ein neues Rundfilter aufgelegt, auf den Ringofen gebracht und mit gelbem Schwefelammonium alles Zinn und Antimon in die Ringzone gewaschen. Es empfiehlt sich, nach einigen Tropfen Schwefelammonium das Auswaschen mit verd. Ammoniak zu beenden. Scheibchen und Filter werden getrocknet. Das Filterscheibchen enthält nun alles Blei und Wismut wieder als Sulfide im ursprünglichen Tüpfelfleck, der natürlich noch immer die gleiche Form und Größe wie zu Beginn der Analyse hat.

Das Rundfilter trägt, wieder in einer scharfen Zone, nach dem Trocknen alles Antimon und Zinn als Sulfide; es wird als Ring III bezeichnet.

Nunmehr sind alle Ionen in Gruppen getrennt und ihre Einzelnachweise nebeneinander möglich. Der ganze Trennungsvorgang, zu dem nur ein Tropfen nötig war, ist in einfachster Weise in weniger als 15 Minuten beendet. Tabelle 1 zeigt in übersichtlicher Form das Trennungsschema.

Tabelle 1. Trennungsschema.



Identifizierung der einzelnen Ionen.

Die Nachweisreaktionen sollen alle auf dem Papier ohne Extraktion durchgeführt werden, und zwar so, daß die in einer schmalen Zone gesammelten Ionen nicht wieder verwaschen werden; dies setzt voraus,

daß nur solche Reaktionen Anwendung finden können, die sehr rasch gefärbte, unlösliche Niederschläge als Reaktionsprodukte liefern. Dies gelingt in fast allen Fällen, nur für das Antimon war ein direkter Nachweis auf Papier mit genügender Sicherheit nicht anzugeben. Selbstverständlich aber ist die Auswahl der Nachweisreaktionen aus der durch die gegebenen Erfordernisse und Tatsachen beschränkten Zahl von Möglichkeiten eine rein subjektive; bei weiterer Entwicklung der Tüpfelreaktionen werden vielleicht geeignetere Nachweise zur Verfügung stehen. Nachfolgend seien die Reaktionen zum Nachweis der einzelnen Ionen, die den oben erwähnten Bedingungen am ehesten entsprechen, kurz beschrieben. Nur dort, wo sich die Art ihrer Durchführung von der in der Literatur beschriebenen aus Zweckmäßigkeitsgründen unterscheidet, erfolgt eine ausführlichere Beschreibung.

Blei:

Alles Blei findet sich gemeinsam mit dem Wismut als Sulfid im ursprünglichen Tüpfelfleck auf dem Filterscheibchen. Dieses wird auf die Haltevorrichtung (Abb. 1b) gelegt, über Brom oxydiert, mit Ammoniak geräuchert und zur Zerstörung des überschüssigen Broms kurz im Trockenschrank erwärmt; hierauf wird ein Tropfen einer frisch bereiteten 0,2%igen Lösung von Natriumrhodizonat aufgebracht oder mit Hilfe eines Sprüher⁸ aufgesprüht. Sodann wird bis zum Verschwinden der Eigenfarbe des Rhodizonates über Salzsäure geräuchert. Ein violetter bis roter Fleck zeigt Blei an⁹.

Wismut:

Um das Filterscheibchen nicht zerteilen zu müssen, soll das Wismut im selben Tüpfelfleck nach dem Bleinachweis identifiziert werden.

Das auf der Haltevorrichtung befindliche Scheibchen wird zur Zerstörung des Natriumrhodizonates über Brom und dann über Ammoniak geräuchert. Wenn alles Rhodizonat zerstört ist, was man leicht am Verschwinden der gelben Färbung erkennen kann, wird das Scheibchen in eine Vertiefung einer Tüpfelplatte gelegt, mit einem Tröpfchen Wasserstoffperoxyd (5%ig) angetüpfelt und kurz im Trockenschrank erwärmt; dadurch wird sicher alles eventuell noch vorhandene Sulfid oxydiert und überschüssiges Peroxyd zerstört. Hierauf fügt man einen Tropfen einer gesättigten Bleichloridlösung und zwei Tropfen einer frisch bereiteten stark alkalischen Stannitlösung zu. Falls Wismut vorhanden, entsteht ein schwarzer Niederschlag¹⁰. Es empfiehlt sich, eine Blindprobe anzustellen.

Zinn:

Aus dem als Ring III bezeichneten Rundfilter wird mit einer Schere ein Sektor ausgeschnitten. Der kreisbogenförmige Strich auf diesem Sektor, der auch bei geringsten Mengen noch deutlich zu erkennen ist,

enthält das Zinn als Sulfid. Dieses wird mit Wasserstoffperoxyd (10%ig) und Ammoniak zu gleichen Teilen oxydiert. Damit die schmale Zone nicht verwaschen wird, geht man in folgender Weise vor: Ein Glasröhrchen, das zu einer ganz feinen Kapillare ausgezogen ist und dessen Spitze zwecks Erzielung einer größeren Auflagefläche auf Papier schräg geschliffen wurde, wird mit dem Oxydationsgemisch gefüllt und damit der Kreisbogenlinie nachgefahren. Auf diese Weise erhält man einen nur ganz schmalen benetzten Streifen. Man räuchert nochmals über Ammoniak, besprüht mit einer 0,02%igen Lösung von Morin in Aceton und badet in einer Lösung von 5 ml Eisessig in 100 ml Äthylalkohol. Bei Betrachtung unter der Analysenquarzlampe wird bei Anwesenheit von Zinn ein gelbgrün fluoreszierender Strich sichtbar¹¹.

Antimon:

Ein anderer ausgeschnittener Sektor von Ring III wird zum Nachweis des Antimons verwendet. Der schmale Strich wird mit einer Schere aus dem Papier möglichst knapp ausgeschnitten, in die Vertiefung einer Tüpfelplatte gelegt und das Antimonsulfid mit einem Tropfen Salzsäure (1:1) gelöst. Hernach fügt man je einen Tropfen 5%ige Kaliumjodidlösung und schweflige Säure zu und mischt durch Anblasen mit einer Pipette. Nach Zugabe eines Tropfens einer 0,5%igen wäßrigen Rhodamin-B-Lösung und abermaligem Mischen entsteht bei Anwesenheit von Antimon sofort ein blauvioletter Niederschlag. Bei kleinen Antimonmengen Blindprobe ausführen^{12, 13}!

Hier kann auch in anderer Weise vorgegangen werden: Das vom Papier abgetrennte schmale Streifchen mit dem Antimonsulfid wird in einer Mikroeprouvette mit 5 Tropfen Schwefelsäure (1:3), einem Tropfen 10%iger Kaliumjodidlösung und etwas festem Natriumsulfit versetzt und geschüttelt. Hernach fügt man etwa 1 ml Benzol zu und extrahiert alles Antimon(III)jodid. Die Benzolschicht wird mittels einer Pipette in die Vertiefung einer Tüpfelplatte gebracht und ein Tropfen einer 0,2%igen Rhodamin-B-Lösung hinzugefügt. Falls Antimon vorhanden, entsteht wieder der blauviolette Antimon-Rhodamin-B-Komplex¹⁴.

Kupfer:

Ein Sektor des Ringes II, der alles Kupfer und Cadmium enthält, wird über Ammoniak geräuchert und mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure besprüht oder in ihr gebadet. Ein olivgrüner bis schwarzer Strich zeigt Kupfer an¹⁵.

Cadmium:

Ein anderer Sektor des Ringes II wird mit Ammoniumsulfid oder Schwefelwasserstoffwasser benetzt, wodurch alles Cadmium als Sulfid fixiert wird. Durch Waschen mit Wasser und mit einer Kaliumcyanid-

lösung werden alle überschüssigen Sulfidionen und eventuell vorhandenes Kupfersulfid weggelöst. Es hinterbleibt ein gelber Strich von Cadmiumsulfid¹⁶. Um diesen namentlich bei geringen Cadmiummengen sehr schwer erkennbaren Strich deutlicher zu gestalten, badet man das gut gewaschene Papier in einer Silbernitratlösung und wäscht wieder gründlich mit Wasser nach. An Stelle eines gelben Striches von Cadmiumsulfid erhält man so einen schwarzen, viel deutlicher sichtbaren von Silbersulfid¹⁷.

Eisen:

Das Eisen findet sich zusammen mit den anderen Ionen der Ammoniumsulfidgruppe in Ring I. Ein Sektor davon wird kurz über Salzsäure und zur Oxydation über Brom geräuchert und mit einer 1%igen Kaliumferrocyanidlösung besprüht oder in ihr gebadet. Ein deutlicher Strich von Berlinerblau entsteht momentan, falls Eisen vorhanden ist.

Kobalt:

Ein anderer Sektor des Ringes I wird über Ammoniak geräuchert, mit einer Lösung von Natriumphosphat benetzt und eine 1%ige acetonsche Lösung von α -Nitroso- β -Naphthol aufgesprüht. Ein braunroter Strich zeigt Kobalt an¹⁸.

Nickel:

Ein Sektor des Ringes I wird über Ammoniak geräuchert und mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoxim-Lösung besprüht. Ein roter Strich von Nickeldimethylglyoxim zeigt Nickel an. Falls viel Eisenhydroxyd das Erkennen erschwert, kann man dieses durch nachherige Zugabe von Tartratlösung entfärben¹⁹.

Chrom:

Ein weiterer Sektor des Ringes I wird zum Nachweis des Chroms benutzt. Mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxydlösung wird unter Anwendung der schräg geschliffenen Kapillare, wie bei Zinn beschrieben, das Chrom zu Chromat oxydiert. Zur Vervollständigung der Oxydation und Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxydes wird im Trockenschrank getrocknet. Hernach wird mit einer frisch bereiteten, etwa 1%igen alkoholischen Diphenylcarbazidlösung und hernach mit 2-n Schwefelsäure besprüht. Ein violetter Strich zeigt Chrom an²⁰.

Mangan:

Ein Teil des Ringes I wird mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung besprüht und erwärmt. Ein dunkler Strich von feinverteiltem metallischem Silber und Mangandioxyd deutet auf Mangan²¹. Wenn kein Kobalt vorhanden ist, kann der Nachweis des Mangans auch mit Hilfe von Benzidin erfolgen: Der entsprechende Teil des Sektors wird mit 0,05-n Kaliumhydroxydlösung und hernach mit einer schwach essig-

sauren Benzidinlösung benetzt. Bei Anwesenheit von Mangan entsteht ein Strich von Benzidinblau²².

Zink:

Zum Nachweis des Zinks wird die gleichzeitige Fällung von Zink und Kobalt angewendet, jedoch in einer für den vorliegenden Zweck abgeänderten Form²³. Der entsprechende Teil eines Sektors von Ring I wird mit Ammoniummercurirhodanidlösung benetzt. Auf einem Uhrglas ist etwa 1 ml einer 0,02%igen Kobaltlösung vorbereitet. Der Filterpapiersektor wird in die Kobaltlösung eingetragen und mehrmals hin und her bewegt. An der Stelle, an der sich das Zink befindet, entsteht ein blauer Strich von Kobaltmercurirhodanid. Blaue Färbungen an anderen nicht charakteristischen Stellen zeigen kein Zink an.

Aluminium:

Ein Sektor des Ringes I wird mit einer kaltgesättigten methylalkoholischen Morinlösung benetzt, getrocknet und in 2-n Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Morins und anderer Morinate gebadet. Noch feucht unter der Quarzlampe beobachtet, gibt sich das Aluminiummorinat als lichtgrün fluoreszierender Strich zu erkennen^{24, 25}.

Titan:

Ein Sektor des Ringes I wird mit einer 5%igen wäßrigen Lösung von Chromotropsäure besprüht. Ein rotbrauner Strich zeigt Titan an. Eisen(III)-Ion gibt mit dem Reagens eine grün gefärbte Verbindung, die aber am äußeren Rande des Striches sichtbar wird. Bei größeren Eisenmengen kann man deren störenden Einfluß durch Behandeln mit Stannochloridlösung ausschalten, da das Eisen(II)-Ion mit Chromotropsäure nicht reagiert²⁶.

Tabelle 2 zeigt in übersichtlicher Form die zur Anwendung gelangenden Nachweisreaktionen.

Tabelle 2. Nachweisreaktionen.

Ort	Ion	Vorbehandlung	Reaktion	Farbe
Scheibchen oxydieren	Pb	über NH_3	+ Natriumrhodizonat über HCl	blau-violett-rot
	Bi	auf Platte + H_2O_2	+ PbCl_2 + Na_2SnO_2 + + NaOH	schwarz
Ring III zerschneiden	Sn	H_2O_2 + NH_3	+ Morin, baden in alkohol. CH_3COOH	im UV gelbgrün
	Sb	auf Platte + HCl (1:1)	+ KJ, SO_3^{--} , Rhodamin B	blauviolett

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Ort	Ion	Vorbehandlung	Reaktion	Farbe
Ring II zerschneiden	Cu	über NH_3	+ Rubeanwasserstoffsäure	olivgrün bis schwarz
	Cd	—	+ S^{--} , + KCN, waschen, + AgNO_3	schwarz
Ring I zerschneiden	Fe	über HCl über Br_2	+ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	blau
	Co	über NH_3	+ Na_2HPO_4 + α -Nitroso- β -Naphthol	braunrot
	Ni	über NH_3	+ Dimethylglyoxim	rot
	Cr	H_2O_2 + NH_3	+ Diphenylcarbазid	violett
	Mn	—	+ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ + NH_4OH + 0,05-n NaOH + Benzidin	schwarz blau
	Zn	—	+ $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, in Co^{++} (0,02%)	blau
	Al	—	+ Morin, baden in 2-n HCl	im UV lichtgrün
	Ti	—	+ Chromotropsäure	rotbraun

Abb. 2 zeigt einen scharfen Ring von Berlinerblau, der durch Auswaschen eines Tropfens, der $0,5\mu\text{g}$ Eisen enthielt, und nachfolgende Entwicklung mit Kaliumferrocyanid gebildet wurde.



Abb. 2.

In Abb. 3 (a—c) ist ein Trennungsgang dargestellt. Folgende Ionen waren in der Probe enthalten: Pb, Cu, Fe, Ni. Abb. 3a zeigt den Ring I mit zwei bereits entwickelten Sektoren (Ni, Fe). Abb. 3b zeigt das Filterscheibchen mit Bleisulfid vor dem Nachweis des Bleis. Abb. 3c zeigt Ring II und einen Sektor mit bereits entwickeltem Kupferrubeanat. Ring III fehlt hier in dieser Abbildung, da weder Zinn noch Antimon in der Probe vorhanden waren.

Die Vorbereitung der Probe zur Analyse erfolgte in üblicher Art und Weise: Eine sehr kleine Probemenge — eventuell durch Reiben des Probematerials am gerauhten Objektträger gewonnen — wird mit geeignetem Lösungsmittel gelöst, beispielsweise in Königswasser, zur

Trockene gebracht und in verd. Salzsäure aufgenommen. Falls dabei Bleichlorid ausfallen sollte, kann man dieses zusammen mit der Lösung auf das Filter bringen.

Wir verwenden meist $1,5\mu\text{l}$ zur Analyse; sollten sehr verd. Probelösungen vorliegen, wendet man mehrere Tropfen zum Trennungsgang an. Eventuell kann man vor Zugabe eines neuen Tropfens trocknen, damit der Tüpfelfleck nicht zu groß wird.

Über benötigte Probenmengen und die Empfindlichkeit läßt sich folgendes aussagen: Es muß von jedem einzelnen Ion mindestens so viel in dem Probetropfen enthalten sein, als nötig wäre, um einen Nach-

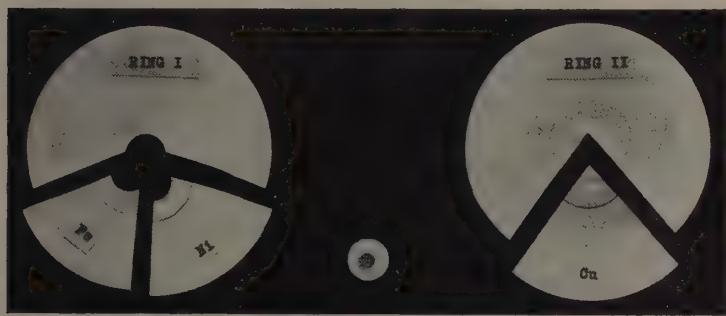


Abb. 3.

weis auf dieses entsprechende Ion allein zu führen. Daher muß die Probemenge nach dem in geringster Konzentration vorhandenen Ion bemessen sein. Allgemein gültige Richtlinien lassen sich schon deshalb nicht geben, weil die Erfassungsgrenzen der einzelnen Reaktionen ja sehr verschieden sind. Einige Beispiele mögen aber zeigen, mit welcher geringen Mengen man das Auslangen finden kann: wenn beispielsweise in einem Tropfen $30\mu\text{g}$ fester Probe enthalten sind, so lassen sich deren Bestandteile, die bis zu 1% betragen, nachweisen, sofern nur die Erfassungsgrenze für deren Nachweisreaktion nicht unter $0,3\mu\text{g}$ liegt.

Von einer Lösung von Cu, Fe, Ni und Pb, welche in 1 ml je 0,25 mg enthielt, reichte $1,5\mu\text{l}$ (das entspricht also $1,5\mu\text{g}$ feste Probe) zur Durchführung eines Trennungsganges aus. Drei praktische Beispiele seien noch angeführt:

1. Neusilber: Cu 60,5%, Ni 17,75%, Zn 21,31%, Fe 0,2%, Mn 0,13%. Probemenge: 0,035 mg; Mn nicht gefunden, da Erfassungsgrenze nicht erreicht.

2. Neusilber: Cu 70,3%, Ni 12,35%, Zn 16,82%, Fe 0,2%. Probemenge: 0,035 mg.

3. Messing: Cu 91,76%, Zn 8,20%, Fe 0,02%, Pb 0,02%. Probe-menge: 0,035 mg; Pb nicht gefunden, da Erfassungsgrenze nicht erreicht.

Eine auf diese Weise durchgeführte Analyse nimmt weniger als eine Stunde Zeit in Anspruch; somit erweist sich die Ringofenmethode auch in dieser Beziehung als sehr ökonomisch.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der bereits früher beschriebenen Ringofenmethodik wurde ein Trennungsgang ausgearbeitet, der folgende Ionen berücksichtigt: Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Al, Ti. Zur Analyse reicht ein Tropfen von etwa $1,5\mu\text{l}$ aus, sofern die darin enthaltenen Mengen die Durchführung einer Identitätsreaktion noch gestatten. Die Ionen werden in vier Gruppen getrennt, die als Ring I, II und III und Tüpfelfleck bezeichnet werden. Die Nachweisreaktionen werden auf dem Papier mit Hilfe bereits bekannter, für diesen speziellen Zweck aber abgewandelter Reaktionen durchgeführt. Vier Beispiele werden angeführt, bei denen mit $35\mu\text{g}$ und weniger gearbeitet wurde. Die Analyse nimmt nur etwa eine Stunde in Anspruch.

Summary.

With the aid of the ring furnace method previously described, it has been possible to work out a method of separation taking account of following ions: Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Al, Ti. A drop of about $1.5\mu\text{l}$ is sufficient for the analysis, provided the amounts of the cations present still permit the identification reactions. The ions are separated into 4 groups, designated as Ring I, II, III, and fleck. The detection reactions are conducted on the paper with the aid of familiar reactions, which however have been modified for this particular purpose. Four examples are cited, employing $35\mu\text{g}$ or less. The analysis requires only about one hour.

Résumé.

Au moyen de la méthode du four annulaire déjà décrite, on a élaboré une méthode de séparation qui concerne les ions suivants: Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Al, Ti. Pour l'analyse une goutte de $1,5\mu\text{l}$ suffit en tant que les quantités contenues permettent encore l'exécution d'une réaction d'identification. Les ions sont séparés en quatre groupes qui sont désignés par anneau 1, 2, 3 et tache de goutte. Les réactions d'identification sont exécutées sur papier au moyen d'essais déjà connus mais modifiés pour ce but spécial. On donne le mode opératoire pour quatre exemples exécutés avec $35\mu\text{g}$ et même moins. L'analyse ne demande qu'une heure.

Literatur.

¹ E. Hauser, Z. analyt. Chem. **60**, 88 (1921).

² K. Heller, Mikrochem. **8**, 33 (1930).

³ K. Heller und P. Krumholz, Mikrochem. **7**, 213 (1929).

⁴ P. Krumholz, unveröffentl. Arbeiten, Ref. in F. Feigl, l. c. S. 355.

⁵ G. Gutzeit, Helv. Chim. Acta **12**, 829 (1929).

- ⁶ C. C. Miller und Mitarb., J. Chem. Soc. London **1940**, 125, 1263; **1941**, 72, 786; **1943**, 73; **1947**, 1347; **1951**, 3188.
- ⁷ H. Weisz, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140.
- ⁸ F. Feigl, Spot Tests, 4. Aufl., 1. Band. Amsterdam: Elsevier. 1954.
- ⁹ F. Feigl und H. A. Suter, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 840 (1942).
- ¹⁰ F. Feigl und P. Krumholz, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1138 (1929).
- ¹¹ F. Feigl und V. Gentil, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 90.
- ¹² E. Eegriwe, Z. analyt. Chem. **70**, 400 (1927).
- ¹³ F. Feigl und V. Gentil, unveröffentl. Arbeiten, Ref. in F. Feigl, l. c. S. 396.
- ¹⁴ Ph. W. West und W. C. Hamilton, Analyt. Chemistry **24**, 1025 (1952).
- ¹⁵ Pr. Ray, Z. analyt. Chem. **79**, 94 (1929).
- ¹⁶ E. van Dalen und G. de Vries, Analyt. Chim. Acta **3**, 567 (1949).
- ¹⁷ H. Weisz, unveröffentl. Arbeiten.
- ¹⁸ F. Feigl und R. Stern, Z. analyt. Chem. **60**, 31 (1921).
- ¹⁹ L. Tschugaeff, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2520 (1905).
- ²⁰ P. Cazeneuve, C. r. acad. sci., Paris **131**, 346 (1900).
- ²¹ N. A. Tananaeff und I. Tananaeff, Z. anorg. Chem. **170**, 118 (1928).
- ²² F. Feigl, Z. analyt. Chem. **60**, 24 (1921).
- ²³ P. Krumholz und J. V. Sanchez, Mikrochem. **15**, 114 (1934).
- ²⁴ F. Goppelsroeder, Z. analyt. Chem. **7**, 195 (1868).
- ²⁵ F. Feigl und H. E. Ballaban, unveröffentl. Arbeiten, Ref. in F. Feigl, l. c. S. 176.
- ²⁶ N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko, Z. anorg. Chem. **150**, 163 (1926).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron.

1. Mitteilung: Butanol-Bromwasserstoffsäure als Lösungsmittel.

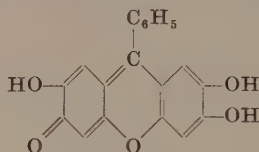
Von

Inge-Maria Ladenbauer, Leopold Kurt Bradaes und Friedrich Hecht.

(Eingelangt am 3. April 1954.)

Im 9-Phenyl-2,3,7-trioxy-6-fluoron liegt ein weitgehend spezifisches Nachweisreagens auf Germanium vor¹. Bei Anwesenheit von Germanium tritt mit diesem Reagens in saurer Lösung ein Farbumschlag von gelb nach rot ein. Die Reaktion wird nach Literaturangaben von Ce(IV), Permanganat und Chromat behindert, die das Reagens zerstören.

Das Reagens, abgekürzt „Phenylfluoron“ genannt, hat die Formel*:



Apparatur.

Die Apparatur bestand aus einem 32 cm hohen Glaszylinder mit 22 cm Durchmesser, in dessen oberem Teil ein Glastrog mit kreisförmigem

* Die Darstellung kann folgendermaßen erfolgen²: 8 g Benzaldehyd und 20 g Oxyhydrochinon werden in 200 ml Äthylalkohol gelöst, mit 32 g konz. Schwefelsäure, die in 160 ml Wasser gelöst sind, versetzt und 5 bis 6 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes als Sulfat in gelben Nadeln aus. Um die Gesamtmenge zu gewinnen, macht man schwach alkalisch, bis die fuchsinrote Farbe des Phenylfluorons (alkalische Form) auftritt. Dann säuert man mit wenigen Tropfen Schwefelsäure an, erhitzt die Lösung und verdünnt sie mit Wasser. Es scheidet sich die freie, orangerote Base aus, die mit heißem Wasser vollkommen schwefelsäurefrei gewaschen wird. Ausbeute: 35% der Theorie.

Querschnitt (20 cm Länge, 3 cm Durchmesser, 40 ml Fassungsraum) angebracht war. Die Befestigung des Troges erfolgte durch an sie angeschmolzene, 2 cm lange Glasstifte, die im Querschnitt quadratisch geschliffen waren und in entsprechend ausgeschliffene, 2,5 cm tiefe Einschnitte des Zylinders paßten. Die freibleibenden Stellen wurden mit Picein abgedichtet. Im übrigen hatte die Vorrichtung die Gestalt, wie bei *Cramer*³, Abb. 17, bzw. *Consden, Gordon und Martin*⁴ angegeben.

Arbeitstechnik.

Es wurde eindimensional absteigend auf 29 cm langen (nur in wenigen Fällen doppelt so langen), 3 cm breiten Papierstreifen chromatographiert. Als Papier wurde sowohl Filterpapier Whatman Nr. 1 und 4 als auch Schleicher & Schüll Nr. 2043 b (rauh) verwendet. Die zu chromatographierende Lösung wurde in 6 cm Entfernung vom oberen Rande des Streifens mit einer Mikropipette aufgebracht, kurz eintrocknen gelassen, sodann eine Stunde zur Sättigung mit dem Lösungsmitteldampf (n-Butanol + 10% Bromwasserstoffsäure) in den Zylinder eingehängt. Auf dem Boden befanden sich 50 ml Butanol-Bromwasserstoffsäure-Mischung zur Sättigung des ganzen Luftraumes. Nach dem Sättigen wurden die Streifen in den Trog so eingehängt, daß 1 cm des oberen Randes umgebogen wurde und in diese Kante eine geschliffene Glasplatte zur Beschwerung gestellt werden konnte. Die Laufzeit der Chromatogramme variierte von 4 bis 24 Stunden. Sie wurden ungefähr 30 bis 45 Minuten bei Zimmertemperatur getrocknet und hierauf mit spezifischen Reagenzien entwickelt.

Die Bromwasserstoffsäure war deshalb der Salzsäure vorzuziehen, weil der Siedepunkt des Germaniumtetrachlorids bei $83,1^{\circ}$, jedoch der des Germaniumtetrabromids bei $180,4^{\circ}$ liegt, so daß bei letzterem keine Gefahr einer Verflüchtigung besteht.

Verwendete Testlösungen.

Germanium: 0,2 g Germaniumdioxyd wurden mit 1 g wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und dann mit dest. Wasser entsprechend verdünnt.

Eine zweite Germaniumlösung wurde durch Lösen von Germaniumdioxyd in konz. kieselsäurefreiem Ammoniak und Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure bereitet.

Von folgenden Ionen wurden 0,1%ige Lösungen hergestellt:

Quecksilber(II): 0,108 g HgO in 0,5 ml konz. HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.

Kupfer: 0,125 g CuO in 0,5 ml konz. HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.

Blei: 0,114 g PbO_2 in 1 ml HBr^* gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Wismut: 0,111 g Bi_2O_3 in 3 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Cadmium: 0,114 g CdO in 0,5 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Arsen(III): 0,132 g As_2O_3 in 2 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Antimon(III): 0,119 g Sb_2O_3 in 12 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Zinn(II): 0,100 g Sn met. in 6 ml HBr aufgelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Kobalt: 0,219 g CoCl_2 wurden 3- bis 4mal mit 48%iger HBr abgeraucht, der Rückstand in 4 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Nickel: 0,500 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden entsprechend der Co-Lösung aufgelöst.
 Aluminium: 0,888 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden entsprechend der Co-Lösung aufgelöst.

Zink: 0,124 g ZnO in 0,5 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Eisen: 0,10 g Eisen met. in 2 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Mangan: 0,158 g MnO_2 in 5 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Chrom(III): 0,146 g CrO_3 in 3 ml HBr gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
 Arsenat: 0,1%ige Natriumarsenatlösung.
 Antimonit: 0,119 g Sb_2O_3 wurden in Natronlauge gelöst und mit HBr auf $\text{pH} = 9$ gebracht.
 Stannat: 0,1 g met. Sn wurde in Natronlauge gelöst und wie Sb weiterbehandelt.

Vanadat: 0,245 g Ammoniummonovanadat wurden in dest. Wasser gelöst, mit 1 ml HBr angesäuert und auf 100 ml aufgefüllt.

Titan: Eine 3%ige Titan(III)-chloridlösung wurde entsprechend verdünnt. Da Ti(III) leicht an der Luft oxydierbar ist, ging es bald in Ti(IV) über.
 Molybdat: 0,184 g Ammoniummolybdat wurden in dest. Wasser gelöst und wie das Vanadat weiterbehandelt.

Phosphat: 0,238 g tertiäres Natriumphosphat wurden in dest. Wasser gelöst und wie das Vanadat weiterbehandelt.

Chromat: 0,373 g K_2CrO_4 wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

Die drei letztgenannten Lösungen waren 0,1%ig in Beziehung auf Mo , P_2O_5 , Cr .

Bei Trennungen wurden die jeweiligen Lösungen aufgebracht und eingetrocknet gelassen. Sodann wurde auf derselben Stelle die nächste Lösung aufgetragen.

Identitätsreaktionen.

Germanium: Der Nachweis erfolgte durch Besprühen des Chromatogrammes mit einer 0,05%igen Lösung von Phenylfluoron in einem Gemisch von 75 Vol.-Teilen Äthylalkohol + 25 Vol.-Teilen Salzsäure ($D = 1,19$). Man darf die Streifen nur mit wenig Reagens besprühen.

Quecksilber: Mit einer 0,05%igen Lösung von Dithizon in Chloroform entsteht ein roter Fleck in der trockenen Lösungsmittelzone.

Blei: Mit wäßriger Natriumrhodizonatlösung tritt eine kornblumenblaue, sehr rasch wieder verschwindende Färbung auf. Falls die Färbung nicht erscheint, muß der Streifen zuerst über Ammoniak, dann über Salzsäure geräuchert werden.

Kupfer: Nach Besprühen mit 1%iger alkoholischer Rubeanwasserstofflösung wird der Streifen mit Ammoniak geräuchert, worauf sich eine Graugrünfärbung zeigt.

Wismut und Cadmium: Mit 0,05%iger Lösung von Dithizon in Chloroform tritt eine Violettfärbung auf.

* Es wurde überall konz. (48%ige) Bromwasserstoffsäure angewendet.

Arsen(III): Mit dem obigen Dithizonreagens entsteht eine gelbe Färbung.

Antimon(III): Mit Dithizonreagens entsteht eine rote Färbung.

Zinn(II): Mit Dithizonreagens entsteht eine violette Färbung.

Die vorstehenden Nachweise (ausgenommen der des Germaniums) wurden von *Burstall*, *Davies*, *Linstead* und *Wells*⁶ vorgeschlagen.

Quecksilber, Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon und Zinn können auch mit Schwefelwasserstoff⁷ nachgewiesen werden. Das Chromatogramm wird zunächst mit gasförmigem Ammoniak neutralisiert und dann mit Schwefelwasserstoff geräuchert. Es treten dabei den Farben der betreffenden Metallsulfide entsprechende Farbtönungen auf.

Kobalt: Bei Besprühen mit 1%iger alkoholischer Rubeanwasserstofflösung und nachfolgendem Räuchern mit Ammoniak entstehen gelbbraune Flecken.

Nickel: Der Nachweis wird in derselben Weise wie für Kobalt geführt, doch sind die entstehenden Flecken graublau.

Eisen: Mit Kaliumhexacyanoferrat(II) tritt Blaufärbung auf.

Mangan: Bei Besprühen mit 1%iger alkoholischer Salicylaldehydlösung und anschließendem Räuchern mit Ammoniak bilden sich graugrüne Flecken.

Zink: Mit dem obigen Dithizonreagens entsteht eine Rotfärbung.

Aluminium: Besprühen mit wäßriger Natriumalizarinsulfonatlösung und Räuchern mit Ammoniak erzeugt orangerote Flecken.

Chrom(III): Besprühen mit 2%iger Natriumperoxydlösung und anschließende Entwicklung mit 2%iger Benzidinlösung in Eisessig führt zur Entstehung von Benzidinblau.

Titan: 1%iges alkoholisches 8-Oxychinolinreagens bewirkt eine Gelbbraunfärbung.

Vanadat: Mit salzsaurer Wasserstoffperoxydlösung entsteht eine zartrosa Färbung.

Phosphat: Als Nachweis dient die Bildung eines gelben Niederschlages auf dem Papier bei Besprühen mit 3 bis 5% salpetersaurer, 3%iger Ammoniummolybdatlösung.

Arsenat: Besprühen erst mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure, dann mit 3 bis 5% salpetersaurer, 3%iger Ammoniummolybdatlösung verursacht Blaufärbung.

Antimonit: Die obige chloroformische Dithizonlösung verursacht Rotfärbung.

Stannat: Die obige chloroformische Dithizonlösung bewirkt Violettfärbung.

Chromat: Der Chromnachweis erfolgt wie bei Chrom(III)-Ion, da Chromat teilweise durch die Bromwasserstoffsäure reduziert wird.

Molybdat: Beim Trocknen des Chromatogrammes entsteht durch Reduktion Molybdänblau. Ein anderer Nachweis für Molybdän ist die Braunfärbung mit Schwefelwasserstoff.

Chromatographie mit Whatman-Papier.

Während sich Whatman-Papier Nr. 4 als zu weich erwies, wurden mit dem Papier Nr. 1 gute Ergebnisse erzielt. Es wurden von uns die R_f -Werte nicht nur für das Germanium, sondern auch für die im vorhergehenden Abschnitt angeführten übrigen Ionen ermittelt, obgleich darüber bereits Angaben in der Literatur enthalten sind (*Lederer*⁸).

Für den R_f -Wert verwenden wir im folgenden die Formel:

$$R_f = \frac{\text{Entfernung vom Startpunkt bis zum Schwerpunkt des Ions}}{\text{Entfernung vom Startpunkt bis zur äußersten Lösungsmittelfront}}$$

Die Mittelwerte der R_f -Bestimmungen sind in Tabelle 1 enthalten. Sie wurden meist mit 10 bis 50 μg , in Einzelfällen mit 100 μg Ion gewonnen.

Tabelle 1. R_f -Tabelle (Mittelwerte).

Ion	Laufzeit des Chromatogrammes in Stunden				
	3	4	5	6	15
Ge	0,256	0,280	0,267	0,286	0,294
Hg(II)		0,858			0,867
Pb		0,381			
Cu(II)			0,091	0,101	0,120
Bi(III)		0,715			
Cd		0,693			
As(III)			0,507		
Sb(III)			0,732		
Sn(II)			0,61 bis 0,71		
Co		0,075			
Ni		0,062			
Fe(III)		0,072			
Mn(II)		0,095			
Zn		0,683			
Al		0,036			

Trennung des Germaniums von in der Tabelle angeführten Ionen.

Eine Trennung von Blei und Germanium erforderte eine 25stündige Laufzeit des Chromatogrammes, sowohl wenn das Verhältnis Pb:Ge = 10 μg :10 μg als auch wenn es 50 μg :10 μg und 50 μg :5 μg betrug. Bei kürzerer Laufzeit traten Überlappungen auf.

Zur Trennung von Kupfer und Germanium in Mengen von über 25 μg Kupfer (gegenüber 50 bis 75 μg Germanium) mußte 15 bis 25 Stunden lang chromatographiert werden (bei kleineren Kupfermengen kürzer).

Wismut, Cadmium und Antimon wanderten mit der nassen Lösungsmittelfront, so daß die Trennungsmöglichkeit gegenüber Germanium schon nach 4 bis 5 Stunden gut war. Für die Trennung des Arsens von Germanium war eine Mindestlaufzeit von 15 Stunden notwendig.

Die R_f -Werte von Zinn lagen bei einer Laufzeit von 5 Stunden zwischen 0,61 und 0,71, was durch die Schwanzbildung des Zinns verursacht wurde. Die maximale Länge dieses Schwanzes betrug aber nur 3 cm, so daß eine Trennung von Germanium verhältnismäßig gut gelang.

Beim Versuch einer Trennung von je 10 μg Nickel, Kobalt, Kupfer und Germanium bei 4 Stunden Laufzeit erwiesen sich Kupfer und

Germanium als schwach überlappt, Kobalt und Nickel als vollkommen überlagert. Hingegen wurde bei einer 15stündigen Laufzeit das Germanium gut abgetrennt, während Kobalt und Nickel noch immer überlagert blieben.

Die Trennung von Eisen und Germanium erforderte eine Laufzeit von 10 Stunden. Dasselbe gilt für die Trennung von Mangan und Germanium.

Chromatographie mit Filterpapier von Schleicher & Schüll Nr. 2043 b (rauh).

Mit diesem Papier fielen die R_f -Werte im Durchschnitt kleiner aus als mit Whatmanpapier Nr. 1. Von den einzelnen Ionen wurden je 10 bis 50 μg aufgetragen. Die Flecken wurden an der Luft trocknen gelassen. Sodann wurden die Papierstreifen 1 Stunde in den Zylinder eingehängt. Nach anschließender 4stündiger Laufzeit der Chromatogramme wurden diese 30 bis 45 Minuten getrocknet und mit passenden Reagenzien entwickelt.

Tabelle 2. R_f -Tabelle (Mittelwerte) nach 4 Stunden Laufzeit.

Ge	0,242	As(III)	0,477	Co	0,055	Al	0,026
Hg(II)	0,831	Sb(III)	0,707	Ni	0,040	Molybdat	0,658
Pb	0,321	Sn(II)	0,688	Fe(III)	0,058	Phosphat	0,553
Cu(II)	0,081	Arsenat	0,645	Cr(III)	0,046	Chromat „Schwanz“	
Bi	0,639	Antimonit	0,469	Mn(II)	0,054	Vanadat	0,110
Cd	0,674	Stannat „Schwanz“		Zn	0,630	Ti(IV)	0,082

Bemerkungen.

Chromatation wird durch die Bromwasserstoffsäure teilweise reduziert. Das restliche Chromatation verteilt sich bis zu einem R_f -Wert von 0,5 über das Chromatogramm (Schwanzbildung).

Monovanadat wurde ebenfalls teilweise reduziert.

Stannation ist für die chromatographische Trennung ungeeignet, da es sich über den gesamten Streifen verteilt.

Titan bildete ovale, verschwommene Flecken.

Trennung des Germaniums von den Ionen der zweiten und dritten Gruppe mittels durchlaufender Chromatographie (Papier S & S Nr. 2043 b).

Wie bei den R_f -Bestimmungen wurden 3 cm breite, 29 cm lange Streifen verwendet, die zugespitzt wurden, damit das Lösungsmittel gut durchlaufen konnte. Die Laufzeit betrug bei allen Versuchen 24 Stunden (nach vorhergehender 1stündiger Sättigung). In vielen Fällen war oft das von Germanium zu trennende Ion völlig durchgewandert und befand sich im durchgetropften Lösungsmittel.

Trennungen:

- a) Germanium von Quecksilber, Kupfer, Wismut, Cadmium:
Es wurde je eine Bestimmung mit 5, 10 und 25 μg jedes Ions durchgeführt. Die Trennungen verliefen einwandfrei, lediglich Blei und Germanium lagen sehr nahe beieinander. Zum Zweck schärferer Trennung dieser Ionen mußte 36 Stunden lang chromatographiert werden.
- b) Germanium von Kobalt, Nickel:
Die Trennungen wurden mit je 10, 25 und 50 μg jedes einzelnen Ions ausgeführt und gelangen sehr gut.
- c) Germanium von Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Aluminium:
Die Mengenverhältnisse der angewendeten Ionen waren die gleichen wie bei b). Die Ergebnisse der Trennungen genügten für qualitative Zwecke vollauf.
- d) Germanium von Arsen(III), Antimon(III), Zinn(II):
Die mit gleichfalls je 10 und 25 μg jedes Ions ausgeführten Trennungen gelangen gut.
- e) Germanium von Arsenat, Antimonit:
Bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse wie bei d) wurden gute Ergebnisse erzielt.
- f) Germanium von Titan, Monovanadat, Phosphat, Molybdat:
Bei Anwendung von je 10 und 25 μg genügte das Trennungsergebnis für qualitative Zwecke vollauf. Für quantitative Bestimmungen muß jedoch 36 Stunden lang chromatographiert werden, da nach nur 24 Stunden noch zu starke Überlagerung der Gebiete von Germanium und Titan auftritt.
- g) Germanium von Stannat und Chromat:
Diese Trennung ist nicht durchführbar, da sowohl das Stannation einen starken, als auch das Chromation einen verhältnismäßig schwächeren „Schwanz“ bildet.

Qualitativer Germaniumnachweis in Zinkblendekonzentraten.

Bei einer früheren Untersuchung⁹ war ein österreichisches Zinkblende-konzentrat mit Hilfe von radioaktivem Ge 71 auf seinen Germanium-gehalt untersucht worden; hierbei hatten sich 0,054% Ge ergeben.

Ungefähr 1 g dieses Konzentrates wurde mit 8 g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel während 15 Minuten über ziemlich großer Flamme aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in annähernd 50 ml dest. Wasser aufgenommen und die entstandene Lösung unter starker Eiskühlung tropfenweise mit Schwefelsäure bis zur Normalität 6 angesäuert. Nun wurde die Gangart abfiltriert und mit 6-n Schwefelsäure gewaschen. In das Filtrat wurde 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Hierauf wurde die Fällung unter einer Glasglocke, unter der sich eine mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllte Schale befand, stengelassen. Dann wurde nochmals 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens filtriert und schließlich mit 6-n, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Schwefelsäure gewaschen. Der filtrierte Niederschlag wurde nun in konz. kiesel-säurefreiem Ammoniak und warmem Wasser gelöst, die Lösung in einen Platintiegel übergesaugt, eingedampft und der Rückstand zweimal mit konz. Salpetersäure abgeraucht. Der hauptsächlich aus Germanium-dioxyd bestehende Rückstand wurde sodann in 10 Tropfen konz. (kiesel-säurefreiem) Ammoniak gelöst. Von dieser Lösung wurden 10 bis 50, manchmal sogar 100 μ l auf die Papierstreifen (S & S Nr. 2043 b) gebracht. Nach Trocknen und 1stündigem Sättigen mit Lösungsmitteldampf wurde 24 Stunden chromatographiert. Die Streifen wurden hierauf eine halbe Stunde trocknen gelassen und dann mit Phenylfluoronlösung besprüht. Es zeigten sich dabei in 8 bis 9 cm Entfernung von der Startlinie die charakteristischen rosaroten Flecken des Germaniums.

Eine zweite Probe der Zinkblende wurde analog behandelt; doch wurde die zu chromatographierende Lösung mit wenig verd. Schwefel-säure neutralisiert. Bei diesem Versuch wurden die gleichen Resultate erzielt wie bei der ersten Probe.

Um das Verhalten einer stark sauren Lösung bei der Chromatographie zu prüfen, wurde die Lösung von Versuch Nr. 2 eingedampft und hierauf mit 4 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt. Hiervon wurden ebenfalls 10 bis 100 μ l chromatographiert. Dieser starke Säurezusatz erwies sich als ausgesprochen ungünstig. Nach dem Entwickeln des Chromatogrammes mit Phenylfluoron zeigte sich, daß sich das Germanium über den Bereich von 2 bis 11 cm verteilt, also einen „Schwanz“ gebildet hatte. Eine stark saure Lösung eignet sich daher nicht für die papierchromato-graphische Analyse.

Die beschriebene Methode des Germaniumnachweises ist eindeutig und daher sehr gut für den Nachweis kleiner Mengen Germanium in Mineralen geeignet. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, gleichzeitig Vergleichs-Chromatogramme mit Testlösungen mitlaufen zu lassen.

In der Zwischenzeit wurde die Methode zu einer halbquantitativen Germaniumbestimmung in Mineralen entwickelt, worüber gesondert Mitteilung erfolgt.

Zusammenfassung.

Der bekannte Germaniumnachweis mit 9-Phenyl-2,3,7-trioxy-6-fluoron („Phenylfluoron“) läßt sich zu einer papierchromatographischen Nachweis-methode ausgestalten. Germanium wird dabei als Tetrabromid angewendet. Als Lösungsmittel dient n-Butanol, das mit 10 Vol.-% konz. Brom-

wasserstoffsäure gesättigt ist. Die R_f -Werte wurden unter diesen Bedingungen sowohl für Germanium als auch für eine große Zahl anderer Ionen bestimmt. Die Methode eignet sich zum spezifischen Germaniumnachweis in Mineralen.

Summary.

The familiar test for germanium by means of 9-phenyl-2,3,7-trioxy-6-fluorone (phenylfluorone) may be conducted as a paper chromatographic test. The germanium is employed in the form of tetrabromide. The solvent is *n*-butanol saturated with 10 volume percent of hydrobromic acid. The R_f -values were determined under these conditions both for germanium and also a large variety of other ions. The method is suitable for the specific detection of germanium in minerals.

Résumé.

La recherche bien connue du germanium avec la phényl-9 trihydroxy-2,3,7 fluorone-6 (phénylfluorone) peut s'adapter à une méthode de chromatographie sur papier. On utilise le germanium sous forme de tétrabromure. Comme dissolvant, on prend le *n*-butanol saturé avec 10 volumes % d'acide bromhydrique concentré. Les valeurs du R_f ont été déterminées dans ces conditions aussi bien pour le germanium que pour un grand nombre d'autres ions. La méthode convient pour la recherche spécifique du germanium dans les minéraux.

Literatur.

- ¹ J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys, *Analyt. Chim. Acta* **1**, 302 (1947).
- ² C. Liebermann und S. Lindenbaum, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 1171, 2728 (1904).
- ³ F. Cramer, *Papierchromatographie*. 2. Aufl. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie. 1953.
- ⁴ R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin, *Biochem. J.* **38**, 224 (1944).
- ⁵ O. Johnson, *Chem. Reviews* **51**, 434 (1952).
- ⁶ F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells, *J. Chem. Soc. London* **1950**, 516.
- ⁷ M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 476 (1949).
- ⁸ M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta* **5**, 185 (1951).
- ⁹ L. K. Bradacs, I.-M. Ladenbauer und F. Hecht, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 229.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Papierchromatographischer Nachweis von Germanium mit Phenylfluoron.

2. Mitteilung: Anwendung verschiedener Lösungsmittel- gemische.

Von

Inge-Maria Ladenbauer und Friedrich Hecht.

(Eingelangt am 6. April 1954.)

In Fortsetzung der in der 1. Mitteilung¹ beschriebenen Versuche wurden Gemische von Salpetersäure mit verschiedenen Alkoholen und mit Cyclohexanon auf ihre Eignung zur papierchromatographischen Abtrennung des Germaniums von einer Reihe anderer Ionen geprüft.

1. Testlösungen.

Die Lösungen der einzelnen Ionen wurden in folgender Weise hergestellt:

Silber: 0,157 g AgNO_3 wurden in 100 ml Wasser und 1 ml konz. Salpetersäure gelöst.

Quecksilber: 0,162 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wurden in 100 ml Wasser und 2 ml konz. Salpetersäure gelöst.

Blei: 0,160 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurden in 100 ml Wasser und 2 ml konz. Salpetersäure gelöst.

Kupfer: 0,379 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

Wismut: 0,227 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser und 1 ml konz. Salpetersäure gelöst.

Cadmium: 0,294 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Arsenat: 0,279 g Na_3AsO_4 wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Antimonit: 0,12 g Sb_2O_3 wurden in konz. Natronlauge gelöst und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

Zinn: 0,1 g met. Zinn wurde mit konz. Salpetersäure in SnO_2 übergeführt. Dieses wurde in konz. Natronlauge gelöst und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

Germanium: 0,144 g GeO_2 wurden mit etwa 1 g Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze in Wasser aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

Weiters wurde auch eine 0,1%ige wäßrige GeO_2 -Lösung für die Versuche verwendet.

Kobalt: 0,493 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Nickel: 0,493 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Eisen: 0,1 g met. Eisen wurde in 2 ml konz. Salpetersäure und 100 ml Wasser gelöst.

Mangan: 0,457 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Zink: 0,454 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Chrom(III): 0,600 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Aluminium: 0,1 g met. Aluminium wurde in Bromwasserstoffsäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit 3 ml konz. Salpetersäure dreimal abgeraucht und dann in 100 ml Wasser gelöst.

Titan: Für diese Versuche wurde eine 3%ige Titan(III)-chloridlösung entsprechend verdünnt, doch tritt an der Luft Oxydation zu Ti(IV) ein.

Vanadat: 0,245 g Ammoniummonovanadat wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Molybdat: 0,184 g Ammoniummolybdat wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Chromat: 0,373 g K_2CrO_4 wurden in 100 ml Wasser gelöst.

Phosphat: 0,238 g Dinatriumhydrogenphosphat wurden in 100 ml Wasser gelöst.

2. Arbeitsweise.

Es wurde in der in der 1. Mitteilung¹ angegebenen Apparatur gearbeitet. Auch das Aufbringen der einzelnen Lösungen erfolgte in der dort beschriebenen Weise. Nach einstündigem Sättigen der Papierstreifen (Filterpapier von Schleicher & Schüll, Nr. 2043 b, rau) mit dem Lösungsmitteldampf wurde im allgemeinen 4 Stunden bei Zimmertemperatur chromatographiert. Dabei wurde mit den gleichen Mengen, wie in der 1. Mitteilung¹ angegeben, gearbeitet. Die Chromatogramme wurden über Nacht trocknen gelassen und dann mit den in der 1. Mitteilung angeführten Reagenzien entwickelt. Als R_f -Wert wurde das Verhältnis

Entfernung vom Startpunkt bis zum Schwerpunkt des Ions

Entfernung vom Startpunkt bis zur äußersten Lösungsmittelfront
gemessen.

3. Ergebnisse.

a) Äthylalkohol.

90 ml Äthylalkohol wurden mit 10 ml 8-n Salpetersäure gemischt. Die entstandene Lösung war dann laut Titration 1,09-n salpetersauer.

Tabelle 1. R_f -Werte bei 4 Stunden Laufzeit; Äthylalkohol/Salpetersäure.

Ge	0,544	Co	0,325	Antimonit	0,010
Ag	0,180	Ni	0,260		+ Schwanz
Hg	0,703 (Schwanz)	Fe(III)	0,395	Vanadat	0,491
Pb	0,107	Mn(II)	0,381	Molybdat*	0,452
Cu	0,373	Al	0,408	Chromat	Schwanz
Cd	0,373	Zn	0,316	Phosphat	0,853
Bi	0,669	Cr(III)	0,433	Arsenat	0,852
		Ti	Schwanz	Stannat	Schwanz

* Molybdän wurde in der vorliegenden Arbeit mit Schwefelwasserstoff als braunes Sulfid nachgewiesen.

Die Flecken der einzelnen Ionen waren in allen Fällen sehr stark verwaschen und zerronnen, so daß diese Methode für eine Abtrennung des Germaniums von den verschiedenen Elementen nicht geeignet ist. Außerdem liegt ein großer Teil der R_f -Werte zwischen 0,3 und 0,55, ist also dem R_f -Wert des Germaniums (0,54) zu sehr benachbart, so daß auch deshalb keine scharfe Trennungsmöglichkeit besteht.

b) Isopropylalkohol.

90 ml frisch destillierter Isopropylalkohol wurden mit 10 ml 8-n Salpetersäure zu einer (laut Titration) 1,41-n salpetersauren Lösung vermischt.

Tabelle 2. R_f -Werte bei 4 Stunden Laufzeit; Isopropylalkohol/ Salpetersäure.

Ge 0,252	Co 0,032	Antimonit wandert nicht.
Ag 0,130	Ni 0,022	Vanadat 0,269
Hg 0,581 + Schwanz	Fe(III) 0,062	Molybdat 0,205
Pb 0,021	Mn(II) 0,057	Chromat 0,028
Cu 0,053	Al 0,048	Phosphat 0,743
Cd 0,066	Zn 0,048	Arsenat 0,790
Bi 0,030 + Schwanz	Cr(III) 0,048	Stannat Schwanz
	Ti 0,148 + Schwanz	

Mit diesem Lösungsmittelgemisch verläuft die Trennung des Germaniums von den Elementen der 2. Gruppe, ausgenommen Quecksilber und Wismut, sehr gut. In den genannten beiden Fällen ist keine Trennung von Germanium möglich, da durch Schwanzbildung oder Verzerrung Quecksilber und Wismut den Germaniumfleck überlagern. Eine Verlängerung der Laufzeit führte zu keinem besseren Erfolg.

Die Trennung von den Elementen der 3. Gruppe gelingt einwandfrei mit Ausnahme des Titans, das sich nicht von Germanium abtrennen läßt.

Stannat und Vanadat verhindern gleichfalls durch Überlappung eine Trennung von Germanium. Auch größere Mengen Antimon stören durch Schwanzbildung. Molybdat läßt sich lediglich bei 30stündiger Laufzeit, und auch dann nur sehr schlecht und nicht quantitativ von Germanium abtrennen.

Hingegen gelingt die Trennung des Germaniums von Phosphat und Arsenat sehr gut.

c) n-Butylalkohol.

Frisch destillierter n-Butylalkohol wurde mit 10%iger Salpetersäure bis zur Sättigung geschüttelt. Die entstehende Lösung war laut Titration 0,68-n salpetersauer.

Tabelle 3. R_f -Werte bei 4 Stunden Laufzeit; n-Butylalkohol/Salpetersäure.

Ge	0,235	Co	0,051	Antimonit	0,021
Ag	0,116	Ni	0,047	Vanadat	0,199
Hg	Schwanz	Fe(III)	0,062	Molybdat	0,331
Pb	0,056	Mn(II)	0,069	Chromat	0,037
Cu	0,080	Al	0,051	Phosphat	0,497
Cd	0,078	Zn	0,058	Arsenat	0,611
Bi	0,251	Cr(III)	0,058	Stannat	Schwanz
		Ti	Schwanz		

So wie mit Isopropylalkohol ist auch mit n-Butylalkohol keine Trennung des Germaniums von Quecksilber, Wismut und Zinn möglich. Bei 35- bis 40stündiger Laufzeit gelingt eine Trennung des Germaniums von Titan, Vanadat und Molybdat: Für qualitative Zwecke genügt schon eine Laufzeit von 20 Stunden, da nur verhältnismäßig kleine Überlappingsgebiete auftreten. Alle anderen in der Tabelle 3 angeführten Ionen lassen sich von Germanium sehr gut trennen, wobei für eine quantitative Trennung eine Laufzeit von 10 bis 15 Stunden notwendig ist.

d) Amylalkohol.

Frisch destillierter Amylalkohol wurde mit 20%iger Salpetersäure bis zur Sättigung geschüttelt, wobei eine 0,71-n salpetersaure Lösung entstand.

Tabelle 4. R_f -Werte bei 4 Stunden Laufzeit; Amylalkohol/Salpetersäure.

Ge	0,112	Ni	0,011	Antimonit	0,008
Ag	0,059	Co	0,016	Vanadat	0,167 + schwacher Schwanz
Hg	0,641 + Schwanz	Fe(III)	0,013		
Cu	0,021	Mn(II)	0,011	Molybdat	0,219
Pb	0,016	Al	0,009	Chromat	0,008
Cd	0,025	Zn	0,013	Phosphat	0,340
Bi	0,165	Cr(III)	0,010	Arsenat	0,442
		Ti	0,028	Stannat	Schwanz

Bei einer Laufzeit von 24 Stunden lassen sich sämtliche Ionen bis auf die des Silbers, Quecksilbers, Vanadats, Molybdats und Stannats gut von Germanium abtrennen. Bei Erhöhung der Laufzeit auf 40 Stunden konnte aber eine verhältnismäßig gute qualitative Trennung des Molybdats und Quecksilbers von Germanium erzielt werden. Silber sowie Vanadat sind aber auch nach so langer Laufzeit noch mit Germanium überlappt. Stannat kann von Germanium nicht getrennt werden; es bildet einen Schwanz über das gesamte Chromatogramm.

e) Cyclohexanon.

Mit einer Mischung von Cyclohexanon mit Wasser betrug der R_f -Wert des Germaniums bei einer Laufzeit von 1 Stunde 0,020. Da jedoch die meisten Elemente der 1., 2. und 3. Gruppe ebenfalls sehr kleine R_f -Werte haben, wurden keine weiteren Versuche angestellt.

Der Versuch, Germanium mit Cyclohexanon, das mit 20%iger Salpetersäure gesättigt war, zu chromatographieren, lieferte bei 1 Stunde Laufzeit zwar einen R_f -Wert von 0,072, doch waren auch die R_f -Werte der übrigen Elemente größer.

Cyclohexanon scheint sich also nicht für eine Abtrennung des Germaniums zu eignen.

Lederer² hatte schon Versuche mit Äthyl-, Isopropyl-, Butyl- und Amylalkohol hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für papierchromatographische Trennungen anorganischer Ionen angestellt, allerdings im Gemisch mit Salzsäure. Er hatte dabei festgestellt, daß bei gleicher Säurekonzentration in den verschiedenen Alkoholen die R_f -Werte im allgemeinen mit zunehmender C-Anzahl der Alkohole abnehmen. Bei unseren mit Salpetersäure angestellten Untersuchungen konnten wir, trotzdem wir nicht jeweils die gleiche Säurekonzentration anwendeten, doch auch im allgemeinen eine Verkleinerung der R_f -Werte mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome finden.

Zusammenfassung.

Von vier untersuchten Alkoholen eignen sich die Mischungen Isopropylalkohol/Salpetersäure und *n*-Butylalkohol/Salpetersäure am besten für eine Trennung des Germaniums von den Elementen der 1., 2. und 3. Gruppe, während Äthylalkohol unbrauchbar ist (Bildung verwaschener Flecken). Amylalkohol weist keine sonderlich befriedigende Trennfähigkeit auf. Das Germanium wird mit 9-Phenyl-2,3,7-trioxy-6-fluoron („Phenylfluoron“) nachgewiesen.

Summary.

Of the four alcohols studied, the mixtures isopropyl alcohol/nitric acid and *n*-butyl alcohol/nitric acid were found most suitable for separating germanium from the elements of the 1, 2, and 3 groups, whereas ethyl alcohol is of no value (production of faded flecks). Amyl alcohol exhibits no particularly satisfactory separation ability. The germanium is detected with 9-phenyl-2,3,7-trioxy-6-fluorone (phenylfluorone).

Résumé.

Parmi quatre alcools essayés, les mélanges alcool isopropylique-acide nitrique et alcool *n*-butylique-acide nitrique conviennent le mieux pour

la séparation du germanium et des éléments des groupes 1, 2 et 3 tandis que l'alcool éthylique se montre inutilisable (formation de taches délavées). L'alcool amylique ne présente aucune aptitude particulièrement satisfaisante pour la séparation. Le germanium est recherché avec la phényl-9 trihydroxy-2,3,7 fluorone-6 (phénylfluorone).

Literatur.

¹ *I.-M. Ladenbauer, L. K. Bradacs und F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 388.*

² *M. Lederer, Analyt. Chim. Acta 5, 185 (1951).*

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel.*

Die maßanalytische Bestimmung kleiner Bariumsulfatmengen.

Von

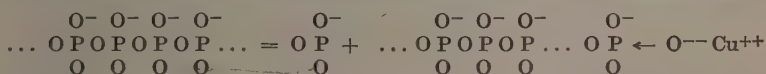
H. Ballezo und G. Doppler.

(Eingelangt am 14. April 1954.)

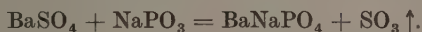
Die Lösefähigkeit von Natriummetaphosphat für Metalloxyde nach der Gleichung



ist seit langem bekannt und findet in der qualitativen Analyse zur Herstellung der Phosphorsalzperle allgemeine Anwendung. Sein verhältnismäßig niedriger Schmelzpunkt sowie seine geringe Flüchtigkeit auch bei höheren Temperaturen tragen wesentlich zur Eignung des Metaphosphats als Aufschlußmittel bei. Man muß annehmen, daß in der Schmelze bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metalloxyden die Kette** des polymeren $(\text{PO}_3^-)_x$ -Anions aufbricht und so als *Lewissche Säure* reagieren kann.



Selbstverständlich findet diese Reaktion auch bei all jenen Salzen statt, die entweder von selbst leicht in die Oxyde zerfallen (Carbonate, Nitrate, Oxalate u. a.) oder deren Säurerest durch das Metaphosphat-Anion ersetzt werden kann. Somit war zu erwarten, daß auch Bariumsulfat in der Natriummetaphosphatschmelze unter Schwefeltrioxydentwicklung aufgelöst werden kann:



* Herrn Univ.-Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

** Über die genaue Struktur dieser kompliziert gebauten kondensierten Phosphate vgl. E. Thilo¹¹.

Problematic.

Im Verlaufe einer quantitativen Erdalkalitrennung, über die wir demnächst berichten werden, standen wir vor der Notwendigkeit, kleine Mengen Bariumsulfat, die auf der normalen Analysenwaage nicht mehr genau genug ausgewogen werden können, bestimmen zu müssen. Dafür kam außer einer Auswaage (eventuell auf der Mikrowaage) noch eine volumetrische Bestimmung nach erfolgtem Aufschluß in Frage.

Die Mikrowägung wurde mit Absicht vermieden, da sie nicht nur an den Besitz einer kostspieligen Mikrowaage gebunden ist, sondern außerdem nur bis höchstens 500 μg herab eine befriedigende Genauigkeit gewährleistet.

Da man bei gleicher Genauigkeit grundsätzlich maßanalytisch kleinere Mengen eines Ions erfassen kann als gravimetrisch mit der Mikrowaage, schien uns ein Aufschluß mit Natriummetaphosphat und nachfolgender Titration am geeignetsten zu sein, nachdem wir alle zu Gebote stehenden Aufschlußmöglichkeiten des Bariumsulfates gründlich untersucht hatten. Unser Hauptstreben ging natürlich nach solchen Aufschlußmethoden, bei denen die entstandene Schmelze direkt mit Wasser oder verd. Säuren in Lösung zu bringen ist. Daher mußten wir selbstverständlich den sonst üblichen Aufschluß mit Natriumkaliumcarbonat vermeiden, da ja hierbei die Abtrennung des entstandenen Bariumcarbonates durch Filtration die Grundlage jeder weiteren Bestimmung des Bariumions ist.

Zunächst wurde eine Reduktion des Sulfates zu Bariumsulfid mit elementarem Schwefel, rotem Phosphor und amorphem Bor versucht. Obwohl die Reduktionen in fast allen Fällen quantitativ zu mehr oder minder vollständiger Ausbeute führten, mußte doch von dieser Methode abgesehen werden, da das Gefäßmaterial, die gebotene Anwendung von Initialzündung (Zündkirsche Na_2O_2) sowie große Giftigkeit die Durchführung erschwerten.

Die zweite Möglichkeit eines Aufschlusses besteht in der Überführung in ein lösliches Bariumsalz. Die Umwandlung in das Metaborat durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und der 30fachen Menge Borsäure¹ ist in diesem Falle eine viel zu langsam verlaufende Reaktion und mußte daher wegen zu großen Zeitaufwandes als zu umständlich fallen gelassen werden. Auch ein Ersatz der Schwefelsäure durch Borax, das ebenfalls Bariumsulfat im Schmelzfluß glatt zu lösen vermag, kann die Aufschlußzeit von einigen Stunden nicht besonders verkürzen. Erst das Schmelzen des Bariumsulfates mit aus Natriumammoniumhydrogenorthophosphat bereitetem Natriummetaphosphat brachte eine ganz wesentliche Verkürzung der Aufschlußzeit bei quantitativer Umsetzung des Sulfates in das Natriumbariumorthophosphat.

Während der reine Borsäureaufschluß eine direkte oder indirekte acidimetrische Titration ermöglicht, ist dies beim Natriummetaphosphat-

aufschluß wegen der sauren Eigenschaften des Aufschlußmittels unmöglich. Wir entschlossen uns daher, das Barium komplexometrisch, d. h. nach Lösen in einem salzsauren Komplexonüberschuß* und Puffern des p_H auf 10, durch Rücktitration mit eingestellter Magnesiumchloridlösung zu bestimmen². Hierbei bildete die Festlegung der Titrationsbedingungen sowie die Auffindung eines gut wahrnehmbaren Indikators den Gegenstand weiterer Forschung.

Es soll bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt bleiben, daß auch eine direkte Lösung des Bariumsulfates in konz. Schwefelsäure und anschließende Überführung in das Komplexonat durch Einspritzen der schwefelsauren Lösung in einen gut gekühlten, stark alkalischen Komplexonüberschuß versucht wurde. Die so erhaltene Bariumkomplexonatlösung verhindert jedoch durch ihren Gehalt an Sulfationen jedwede Rücktitration. Im Endpunkt wird Bariumsulfat rückgebildet und somit jeder scharfe Umschlag unmöglich. Aus dem gleichen Grund lassen sich auch die im übrigen nur sehr schwer zu erhaltenden ammoniakalischen Komplexonlösungen von Bariumsulfat nicht rücktitrieren³.

Ein Versuch, den Komplexonüberschuß gegen Phthaleinkomplexon⁴ als Indikator mit eingestellter Barium- bzw. Calciumchloridlösung zurückzutitrieren, schlug fehl. Die dabei notwendige stark alkoholische Lösung trübte sich durch ausfallende Erdalkalisalze. Der Umschlag wurde auf diese Weise nicht nur schwer erkennbar, sondern auch verzögert. Ob hierbei die Zugabe von Methylrot und Diamingrün B, wie erst kürzlich berichtet⁴, eine Verbesserung bedeutet, konnte noch nicht überprüft werden. Weit einfacher und schärfer läßt sich jedoch unter Verwendung von Eriochromschwarz T² das Barium, allerdings nicht direkt⁵, aber in ausgezeichneter Weise indirekt durch Rücktitration des überschüssigen Komplexons mit Magnesiumchloridlösung bestimmen. Zuzufolge der kleinen Komplexbildungskonstante des Bariums gegenüber Eriochromschwarz T ($\log K = 2$) und der äußerst starken Komplexbildung des Magnesiums mit diesem Farbstoff ($\log K = 7,0$) ist nämlich Magnesium ($\log K$ des Komplexonkomplexes = 8,69) nicht in der Lage (bei Anwesenheit von Eriochromschwarz T), das Barium aus seinem Komplexonkomplex ($\log K = 7,76$) zu verdrängen. Die Reaktion:



kann nicht ablaufen, da das Produkt der Komplexbildungskonstanten auf der linken Seite um einige Zehnerpotenzen größer ist⁵. Der erste Überschuß an Magnesiumionen bildet sofort den festen Eriochromschwarz T-Komplex, wodurch der Endpunkt deutlich sichtbar wird.

* Verwendet wurde das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure = Komplexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

Während bei der direkten Titration der Endpunkt durch Komplexbildung (es muß der Magnesium-Eriochromschwarz-T-Komplex in den Komplexonkomplex übergeführt werden) erfolgt, ist bei unserer Titration die ziemlich starke Komplexbildung des Magnesiums mit Eriochromschwarz T allein maßgeblich. Dadurch wird auch verständlich, daß wir diese Rücktitration mit Magnesiumchlorid sogar in der Kälte ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen mit scharfem Umschlag rasch vornehmen konnten.

Da uns die Farbwirkung des Umschlages (Kornblumenblau bis erster Violettschich) nicht in jedem Fall zufrieden stellte, verwendeten wir, um den Umschlag besser erkennen zu können, ebenso wie *G. Brunisholz* und Mitarbeiter⁶ einen gelben Farbstoff als Zusatz. Nach Überprüfung der verschiedensten gelben Farbstoffe entschlossen wir uns jedoch nicht für Dimethylgelb, sondern für das stärker blau-deckende Tropäolin 00 (das Absorptionsband reicht weiter ins Blaugrün als bei Dimethylgelb). Der so erhaltene Umschlag erfolgt von Blaugrün über ein fast reines Grau unter stetiger Zunahme des Rottens nach einem kräftigen Zwiebelrot. Die Farbänderungen lassen sich sowohl bei Tages- als auch bei Lampenlicht gegen eine weiße Unterlage sehr scharf wahrnehmen.

Tabelle 1. Mischindikator von Eriochromschwarz T und Tropäolin 00.

Menge „Erio“	Menge Tropäolin 00	Umschlagsfarbe
1 Teil	4 Teile	gelbgrün-orange (verschwommener Umschlag)
1 Teil	2 Teile	gelbgrün-orange (verschwommener Umschlag)
1 Teil	1 Teil	grün-grau-rotorange
2 Teile	1 Teil	blaugrün-grau-rot
4 Teile	1 Teil	blaugrün-grauviolett

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, eignet sich ein Gewichtsverhältnis Eriochromschwarz T zu Tropäolin 00 wie 2:1 am besten. Da die in der Literatur angegebene Lösung des Indikators in Triäthanolamin⁷ schwer zu handhaben ist, bevorzugten wir die von *Flaschka*⁸ beschriebene feste Verdünnung mit Natriumchlorid. Wir wendeten ein Gemisch von 2 Teilen Eriochromschwarz T und 1 Teil Tropäolin 00 mit 500 Teilen Natriumchlorid an. Von dieser Mischung werden zirka 30 mg für 25 ml Titrationsvolumen zugesetzt. Wie Tabelle 2 zeigt, konnten Bariummengen bis herab zu 50 µg verhältnismäßig sehr genau mit Hilfe dieses Mischindikators durch die oben beschriebene Methode der Rücktitration bestimmt werden.

Tabelle 2. Komplexometrische Bariumbestimmung durch Rücktitration.

Versuch Nr.	ml Verbrauch an 0,01-m* MgCl ₂ -Lösung			mg Barium		Fehler	
	V ₁	V ₂	V ₁ —V ₂	gegeben	gefunden	in mg	in %
40	10,095	3,125	6,970	9,878	9,879	+ 0,001	+ 0,01
46	10,102	3,133	6,969	9,878	9,877	— 0,001	— 0,01
39	6,048	2,532	3,516	4,939	4,983	+ 0,044	+ 0,89
45	6,055	2,535	3,520	4,939	4,988	+ 0,049	+ 0,99
34	5,052	2,942	2,110	2,963	2,990	+ 0,027	+ 0,91
30	5,056	3,652	1,404	1,976	1,990	+ 0,014	+ 0,71
38	6,048	4,650	1,398	1,976	1,981	+ 0,005	+ 0,25
44	6,055	4,660	1,395	1,976	1,977	+ 0,001	+ 0,05
37	3,032	2,340	0,692	0,988	0,981	— 0,007	— 0,71
43	3,040	2,343	0,697	0,988	0,988	± 0,000	± 0,00
42	3,040	2,763	0,277	0,395	0,393	— 0,002	— 0,51
35	3,032	2,892	0,140	0,198	0,199	+ 0,001	+ 0,51
41	3,040	2,897	0,143	0,198	0,203	+ 0,005	+ 2,53
69 ⁺	9,65	8,30	1,35	0,198	0,200	+ 0,002	+ 1,01
67 ⁺	9,65	8,95	0,70	0,1027	0,1035	+ 0,0008	+ 0,78
68 ⁺	9,65	8,98	0,67	0,1027	0,0990	— 0,0037	— 3,60
65 ⁺	9,65	9,30	0,35	0,0514	0,0517	+ 0,0003	+ 0,58
66 ⁺	9,65	9,29	0,36	0,0514	0,0532	+ 0,0018	+ 3,50

* Als Titrator wurde eine durch Doppeltitration gestellte 0,01-m bzw. bei den mit + bezeichneten Versuchen 0,001-m MgCl₂-Lösung verwendet. Das Titrationsvolumen betrug 25 bis 30 ml, bzw. bei Nr. 40 und 46 60 ml.

Tabelle 3. Die Störung von Metaphosphat und ihre Beseitigung.

Versuch Nr.	mg NaPO ₃	mg Barium		Anmerkung
		gegeben	gefunden	
47	100	0,988	+	NaPO ₃ vor der Titration zugesetzt
48	200	0,988	+	NaPO ₃ vor der Titration zugesetzt
49	300	0,988	+	NaPO ₃ vor der Titration zugesetzt
50	500	0,988	+	NaPO ₃ vor der Titration zugesetzt
51	100	0,790	0,794	1× mit HCl abgedampft
52	200	0,790	0,801	1× mit HCl abgedampft
53	300	0,790	1,003	1× mit HCl abgedampft
54	500	0,790	+	1× mit HCl abgedampft
55	100	0,790	0,790	2× mit HCl abgedampft
56	200	0,790	0,787	2× mit HCl abgedampft
57	300	0,790	0,788	2× mit HCl abgedampft
58	500	0,790	+	2× mit HCl abgedampft

+ Es konnte kein definierter Umschlagspunkt erkannt werden.

Durch diese Arbeitsweise der indirekten Bariumbestimmung sowie des Aufschlusses mit Natriummetaphosphat wurde sowohl die Störung der Sulfationen (Schwefeltrioxyd wird quantitativ ausgetrieben) als auch

der Phosphationen (diese rufen nur in alkoholischer Lösung und eventuell bei direkter Titration mit Komplexon nennenswerte Störungen hervor⁹) hintangehalten. Da festgestellt wurde, daß Metaphosphationen den Umschlag beeinträchtigen oder sogar vollständig verhindern können, wurde die jeweilige Probelösung am Wasserbad unter Zugabe von Salzsäure zweimal zur Trockene gedampft. Dadurch wird praktisch alles Metaphosphat in Orthophosphat übergeführt (vgl. Tabelle 3).

Die überschüssige Salzsäure sowie das entstandene Natriumdihydrogenorthophosphat wurde unter Zusatz des neuen Mischindikators tropfenweise mit konz. Ammoniak bis zum Farbumschlag nach Blaugrün neutralisiert. Hierauf wird die vorgeschriebene Pufferlösung für $p_H = 10$ (54 g Ammoniumchlorid und 350 ml konz. Ammoniak zu 1 l mit Wasser gelöst)² zugesetzt. Da mehr als 300 mg Natriummetaphosphat bereits Schwierigkeiten in der Aufarbeitung bedingen, wurde untersucht, welche Menge und welche Glühdauer zum quantitativen Aufschluß notwendig sind (s. Tabelle 4). Bei allen Versuchen wurde eine Temperatur von rund 1000° C eingehalten.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	angewandte Menge		Glühdauer Min.	Anmerkung
	mg BaSO ₄	mg NaPO ₃		
1	5,03	100	30	quantitativ aufgeschlossen
5	5,03	100	20	quantitativ aufgeschlossen
7	5,03	100	15	quantitativ aufgeschlossen
2	5,03	100	10	nicht quantitativ aufgeschlossen
3	5,03	200	15	quantitativ aufgeschlossen
8	5,03	200	12	quantitativ aufgeschlossen
6	5,03	200	10	fast quantitativ aufgeschlossen
4	5,03	200	5	nicht quantitativ aufgeschlossen

Aus Tabelle 4 ersieht man, daß das quantitative Gelingen des Aufschlusses nicht wesentlich von der angewandten Menge an Aufschlußmittel abhängig ist. Für einen quantitativen Aufschluß sind höchstens 15 Minuten Glühdauer erforderlich. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß wohl sicherlich auch geringere Mengen Natriummetaphosphat genügen dürften, jedoch eine Menge von zirka 100 mg notwendig ist, um den Boden des Platintiegels beim Schmelzen vollständig zu bedecken. Daher wurde von der Anwendung kleinerer Mengen Abstand genommen.

Analytik.

Die Bariumtestlösung stellten wir zunächst durch Lösen von reinstem Bariumsulfat in konz. Schwefelsäure her. Zur Analyse wurde ein aliquoter

Teil durch Pipettieren entnommen. Im Verlaufe der Versuche wurde jedoch erkannt, daß sich konz. Schwefelsäure zufolge ihrer großen Viskosität und Wasseranziehung weder genau pipettieren noch auswägen läßt. Wir verwendeten daher als Testlösung eine Bariumchloridlösung, die durch Abrauchen im Platintiegel mit reiner Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt wurde. Das abgerauchte Bariumsulfat wurde jeweils 15 Minuten mit 1 bis 2 Spatelspitzen reinstem Natriummetaphosphat bei 1000°C aufgeschlossen. Das Natriummetaphosphat wurde aus dem Natriumammoniumhydrogenorthophosphat durch Erhitzen im Platintiegel dargestellt. Die so erhaltene Schmelze wurde rasch abgeschreckt, um den Schmelzkuchen leichter aus dem Platintiegel lösen zu können. Das getrennte Erhitzen des Natriumammoniumhydrogenorthophosphates war notwendig, um die Entwicklung des Schwefeltrioxydes beim Aufschluß nicht zu behindern.

Nach dem Erkalten wurde der Aufschluß mit rund 10 ml n-Salzsäure am Wasserbad eingedampft. Dadurch wurde das überschüssige Metaphosphat in Orthophosphat verwandelt. Bei größeren Metaphosphatmengen muß dieser Vorgang wiederholt werden.

Der so vom Metaphosphat befreite Rückstand, der mithin außer dem Natriumbariumorthophosphat nur mehr Alkaliorthophosphat enthält, wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure sowie mit einer genügenden (die doppelte Menge reicht aus), genau abgemessenen Komplexonmenge in Lösung gebracht. Die gleiche Zusatzmenge an Komplexon wurde unter denselben Bedingungen wie bei der Hauptprobe, also genau nach den Regeln der Doppeltitration¹⁰, mit eingestellter Magnesiumchloridlösung bei $\text{pH } 10$ auf den gleichen Grauton titriert. Dadurch wurde der wenn auch kleine Indikatorfehler (durch Bildung des Magnesium-Erio-chromschwarz-T-Komplexes) auf ein Mindestmaß eingeschränkt. Der Fehler ist somit nur mehr durch die Tropfengröße bzw. Umschlagsschärfe bestimmt.

$$\begin{array}{rcl}
 a \text{ ml Komplexon} & \text{ergibt} & V_1 = V_1' + f \\
 a \text{ ml Komplexon} - x & \text{ergibt} & V_2 = V_2' + f \\
 \hline
 x & \text{ergibt} & V_1 - V_2 = V_1' - V_2' \\
 V_1, V_2 & \dots & \text{tatsächlicher Verbrauch,} \\
 V_1', V_2' & \dots & \text{fehlerfreier Verbrauch,} \\
 f & \dots & \text{Fehler.}
 \end{array}$$

Um einen Einblick in die Brauchbarkeit des Metaphosphataufschlusses für andere, insbesondere schwer lösliche Substanzen zu bekommen, versuchten wir, Bleisulfat (hergestellt durch Abrauchen von Bleinitrat mit konz. Schwefelsäure) aufzuschließen und analog dem Barium zu bestimmen.

Tabelle 5. Komplexometrische Bariumbestimmung durch Rücktitration nach Aufschluß des BaSO_4 mit NaPO_3 .

Versuch Nr.	ml Verbrauch an 0,01-m* MgCl_2 -Lösung			mg Barium		Fehler	
	V_1	V_2	$V_1 - V_2$	gegeben	gefunden	in mg	in %
71	9,090	2,818	6,272	8,890	8,889	- 0,001	- 0,01
72	9,090	2,822	6,268	8,890	8,884	- 0,006	- 0,07
73	9,088	4,192	4,896	6,914	6,939	+ 0,025	+ 0,36
74	9,088	4,205	4,883	6,914	6,921	+ 0,007	+ 0,10
64	5,055	1,567	3,488	4,939	4,944	+ 0,005	+ 0,10
63	5,055	2,952	2,103	2,963	2,981	+ 0,018	+ 0,61
3	5,038	2,885	2,153	2,960	2,931	- 0,029	- 0,98
5	5,040	2,892	2,148	2,960	2,925	- 0,035	- 1,18
7	5,042	2,882	2,160	2,960	2,941	- 0,019	- 0,64
8	5,040	2,877	2,163	2,960	2,945	- 0,015	- 0,51
62	3,040	1,648	1,392	1,976	1,973	- 0,003	- 0,15
99	5,040	4,162	0,878	1,172	1,195	+ 0,023	+ 1,96
61	3,040	2,340	0,700	0,988	0,992	+ 0,004	+ 0,41
11	5,038	4,598	0,440	0,586	0,599	+ 0,013	+ 2,22
12	5,038	4,602	0,436	0,586	0,594	+ 0,008	+ 1,37
60	3,040	2,758	0,282	0,395	0,400	+ 0,005	+ 1,27
14	5,038	4,829	0,209	0,293	0,285	- 0,008	- 2,73
16	5,038	4,821	0,217	0,293	0,295	+ 0,002	+ 0,68
75 ⁺	9,62	8,90	0,72	0,1027	0,1065	+ 0,0038	+ 3,70
76 ⁺	9,62	8,92	0,70	0,1027	0,1035	+ 0,0008	+ 0,78

* Als Titrator wurde eine durch Doppeltitration gestellte 0,01-m bzw. bei den mit + bezeichneten Versuchen 0,001-m MgCl_2 -Lösung verwendet. Das Titrationsvolumen betrug 25 bis 30 ml.

Tabelle 6. Komplexometrische Bleibestimmung durch Rücktitration nach Aufschluß des PbSO_4 mit NaPO_3 .

Versuch Nr.	ml Verbrauch an 0,01-m MgCl_2 -Lösung			mg Blei		Fehler	
	V_1	V_2	$V_1 - V_2$	gegeben	gefunden	in mg	in %
77	6,055	1,975	4,080	8,722	8,724	+ 0,002	+ 0,02
79	6,055	1,968	4,087	8,722	8,739	+ 0,017	+ 0,19
78	2,032	1,695	0,337	0,7268	0,7205	- 0,0063	- 0,87
80	2,032	1,692	0,340	0,7268	0,7270	+ 0,0002	+ 0,03

Das Titrationsvolumen betrug 25 ml.

Der Aufschluß mit Natriummetaphosphat ist, wie die Tabelle 6 zeigt, auch für Bleisulfat anwendbar.

Arbeitsvorschrift.

Das zu bestimmende Barium liegt als geglähtes Sulfat im Platintiegel vor. Man setzt etwa 100 mg Natriummetaphosphat zu und glüht 15 Minuten bei 1000° C im Tiegelofen. Die erkaltete Schmelze wird mit wenig Wasser aufgenommen, 1 ml konz. Salzsäure zugesetzt und am Mikrowasserbad zur Trockene eingedampft. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Sodann wird der Rückstand in wenig verd. Salzsäure gelöst, in das Titriergefäß übergeführt und für je 25 ml Titrationsvolumen mit zirka 30 mg des Eriochromschwarz-T-Tropäolin-00-Mischindikators (2 Teile Eriochromschwarz T und 1 Teil Tropäolin 00 mit 500 Teilen Natriumchlorid verrieben) versetzt. Nachdem eine ausreichende Menge Komplexon III zur sauren Lösung gefügt wurde, setzt man tropfenweise konz. Ammoniak bis zum Umschlag des Farbtönen von rot nach blaugrün und noch für je 25 ml Titrationsvolumen 1 ml Pufferlösung² zu. Die folgende Rücktitration kann sofort in der Kälte ausgeführt werden, doch ist es zweckmäßig, vor dem Umschlag die Maßlösung langsam zuzufügen. Eine Leerprobe, die die gleiche Menge Komplexon III enthält, wird bei gleicher Indikatormenge, gleichem Titrationsvolumen und gleichem pH auf den gleichen grauen Farbton wie die Probelösung titriert. Die Differenz der Verbräuche ergibt den fehlerfreien Verbrauchswert an Magnesiumchloridlösung.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß Natriummetaphosphat auch in der quantitativen Analyse als Aufschlußmittel Anwendung finden kann. Im besonderen wurde eine neue Methode ausgearbeitet, mit der Bariummengen zwischen 50 µg und 10 mg bzw. eine äquivalente Sulfatmenge genauer maßanalytisch als gravimetrisch bestimmt werden können und die somit die Auswägung kleinster Bariumsulfatmengen auf der Mikrowaage wirksam zu ersetzen vermag. Die Bestimmung des Bariums erfolgt nach Abbindung mit Komplexon III und Rücktitration mit 0,01-m bzw. 0,001-m Magnesiumchloridlösung gegen einen verbesserten Mischindikator, bestehend aus 2 Teilen Eriochromschwarz T und 1 Teil Tropäolin 00 auf 500 Teile Natriumchlorid, der in fester Form zugesetzt einen scharfen Umschlag und somit eine Bestimmung auf zirka 1% Genauigkeit gestattet. Die Anwendung von Natriummetaphosphat als Aufschlußmittel für andere schwer lösliche Substanzen erscheint aussichtsreich und wurde für Bleisulfat als brauchbar erwiesen.

Summary.

It was shown that sodium metaphosphate can also be used in quantitative analysis as opening-up agent. In particular, a new method was developed by which quantities of barium between 50 µg and 10 mg or the equivalent

quantity of sulfate can be determined more accurately by a volumetric procedure than gravimetrically, and thus is capable of effectively replacing the weighing of small amounts of barium sulfate on the micro balance. The determination of barium occurs after reaction with Complexon III and back titration with 0.01 *M* or 0.001 *M* magnesium chloride in the presence of an improved mixed indicator. The latter consists of 2 parts of eriochrome black T and 1 part of tropäolin 00 to 500 parts of sodium chloride. It is added in solid form, gives a sharp change, and thus permits a determination with an accuracy of about 1%. The use of sodium metaphosphate as disintegrating agent for other difficultly soluble materials seems promising. It was found feasible for lead sulfate.

Résumé.

On a montré que le métaphosphate de sodium peut être employé aussi bien en analyse quantitative que pour l'attaque et la mise en solution. En particulier, on a mis au point une nouvelle méthode, avec laquelle on peut déterminer des quantités de baryum comprises entre 50 μg et 10 mg ou une quantité équivalente de sulfate, plus précise par volumétrie que par gravimétrie et avec laquelle, on a pu substituer la pesée de très petites quantités de sulfate de baryum sur la microbalance. Le dosage du baryum se produit après démasquage avec la complexone III et titrage en retour avec une solution de chlorure de magnésium 0,01 *M* ou 0,001 *M* avec un indicateur mixte amélioré, formé de 2 parties de noir Eriochrome T et d'une partie de tropéoline 00 dans 500 parties de chlorure de sodium que l'on utilise à l'état solide et qui produit un virage net et par suite donne une précision de 1% sur le dosage. L'emploi du métaphosphate de sodium comme moyen d'attaque pour d'autres substances difficilement solubles apparaît riche de promesses et se montre utilisable pour le sulfate de plomb.

Literatur.

- ¹ H. Ballczo und J. Sinabell, *Mikrochem.* **34**, 404 (1949); vgl. H. Ballczo und H. Muthenthaller, *Mikrochem.* **39**, 152 (1952).
- ² G. Schwarzenbach und H. Flaschka, *Titrationen mit Hilfe von Komplexonen*, B. Siegfried A. G., Zofingen, Schweiz. H. Flaschka, *Österr. Chem.-Ztg.* **54**, 234 (1953).
- ³ W. M. Budde und S. J. Potempa, *Analyt. Chemistry* **22**, 1072 (1950).
- ⁴ G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **37**, 113 (1954).
- ⁵ T. J. Manns, M. U. Reschowsky und A. J. Certa, *Analyt. Chemistry* **24**, 908 (1952).
- ⁶ G. Brunisholz, M. Genton und E. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **36**, 782 (1953).
- ⁷ E. M. Diskant, *Analyt. Chemistry* **24**, 1856 (1952).
- ⁸ H. Flaschka und W. Schöniger, *Z. analyt. Chem.* **133**, 321 (1951).
- ⁹ F. Huditz, H. Flaschka und I. Petzold, *Z. analyt. Chem.* **135**, 334 (1952).
- ¹⁰ H. Flaschka und A. Holasek, *Mikrochem.* **39**, 101 (1952).
- ¹¹ H. Ballezo, *Z. analyt. Chem.* **134**, 321 (1951).
- ¹² E. Thilo, *Angew. Chemie* **63**, 508 (1951); **64**, 510 (1952).

Aus dem Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz.

Zur Verwendung von Natrium-Penicillin-G in der Mikroanalyse*.

Die Bestimmung des Eisens.

Von

H. Malissa und E. Weigert***.**

(Eingelangt am 15. April 1954.)

Vor einiger Zeit wurde in einer vorläufigen Mitteilung¹ über die Fällbarkeit einer Reihe von Kationen mit Natrium- bzw. Kalium-Benzylpenicillin und die analytische Verwertbarkeit dieser Reaktionen berichtet.

Da die in der 8a-Gruppe des periodischen Systems angeführten Elemente insbesondere in der Schwermetallindustrie eine Rolle spielen, wurde das Penicillin in seinem Verhalten gegenüber diesen Ionen näher untersucht.

Eisen reagiert mit Natrium- und Kaliumpenicillin G unter Bildung eines gelben, voluminösen Niederschlages, der sich abzentrifugieren läßt. Bei Verwendung eines zu großen Reagensüberschusses bildet sich ein schlecht filtrierbarer Niederschlag.

Kobalt ergab keine Fällung.

Nickel ergab keine Fällung.

Rhenium stand nicht zur Verfügung.

Rhodium ergab keine Fällung.

Palladium ergab einen schön orange gefärbten Niederschlag.

Osmium gab weder auf der Glastüpfelplatte noch im Spitzröhrchen sofort eine Reaktion, sondern erst nach zirka 2 Stunden trat eine schwarze Färbung auf, die wahrscheinlich dadurch entstanden war, daß aus dem Osmiumtetroxyd metallisches Osmium und Osmiumdioxyd abgeschieden wurde.

Iridium ergab keine Fällung.

Platin ergab keine Fällung.

* Herrn Universitätsprofessor Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet!

** Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

*** Derzeitige Adresse: Med. chem. Inst. der Universität Wien.

Die absolute Empfindlichkeit (pD_a) beträgt für das Eisen(III)-Ion auf der Glastüpfelplatte 4,6 und im Spitzröhrchen 4,9. Die relative Empfindlichkeit (pD_r) beträgt bei 1000fachem Nickel- und Kobaltüberschuß 4,6 bzw. 4,9, d. h. also, der Nachweis wird durch Anwesenheit dieser beiden Ionen nicht gestört. Andere Ionen wurden nicht berücksichtigt.

Im Hinblick auf die gute Empfindlichkeit der Eisen-Penicillin-Reaktion und auf die Wichtigkeit der Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt wurde versucht, eine quantitative Eisenbestimmung auszuarbeiten.

Für die quantitative gravimetrische Bestimmung des Eisens war es notwendig, die Bedingungen zu ermitteln, die zu reproduzierbaren Ergebnissen führen. Dazu war es nötig, die Fällungs- und Trocknungstemperatur sowie die Eisen- und Penicillinmenge und das an das Eisen gebundene Anion zu variieren. Die Untersuchungen ergaben, daß Penicillin bei einem p_H -Wert unter 2 ausfällt und sich bei der Eisenbestimmung nicht mehr restlos aus dem gebildeten Niederschlag auswaschen läßt. Der sich im Laufe der Untersuchungen mit gegebenen Eisenmengen ermittelte Faktor wurde von der elementaranalytischen Seite überprüft. Die von verschiedenen Stellen durchgeführten und in Tabelle 1 zusammengefaßten Analysen sprechen für ein Molekül der Zusammensetzung $(C_{16}H_{18}O_5N_2S)_2Fe$. Diese Bruttoformel läßt sich nur schwer mit der von *Jadassohn*² gefundenen Bruttoformel $(C_{16}H_{17}O_4N_2S)_2 \cdot FeCl$ in Einklang bringen, da von keinem der unabhängig voneinander arbeitenden Mikroanalytiker der in diesem Fall wichtigste Bestandteil, das Chlor (oder ein anderes Anion), weder qualitativ noch quantitativ aufgefunden werden konnte. Der von uns ermittelte Eisenwert von 7,462% stimmt mit dem aus der Elementaranalyse berechneten Eisengehalt von 7,5% sehr gut überein. Somit beträgt der Faktor für eine gravimetrische Eisenbestimmung mit Penicillin

$$f = 0,07462 \text{ bzw. } \log f = 0,87286 - 2.$$

Tabelle 1.

Gruppe	C %	H %	N %	S %	Cl %	O %	Fe %
I	51,82	5,25	7,42	8,55	0,0	19,4*	7,5
	51,67	5,22	7,46	8,47	0,0	—	—
II	51,87	5,20	7,12	8,60	0,0	19,4*	7,5
	51,80	5,10	7,38	8,41	0,0	—	—
Berechnet	51,96	4,8	7,57	8,69	0,0	19,4	7,46

* Der Sauerstoff wurde aus der Differenz berechnet.

Für die Durchführung der Analysen danken wir den Herren *G. Kainz* und *H. Wagner* von der Universität Wien sowie Frau *M. Sobotka* und Herrn *W. Schöninger* von der Universität Graz.

Arbeitsvorschrift.

In einen getrockneten *Emich*-Becher wird 1 ml der Eisenlösung, die das Eisen in dreiwertiger Form enthält, einpipettiert und tropfenweise unter Umschwenken mit 1 ml 5%iger Penicillinlösung in Essigsäureacetatpuffer gefällt. Es ist zu empfehlen, stets eine frisch bereitete Reagenslösung zu verwenden, da bei längerer Aufbewahrung, selbst in der Kälte, Hydrolyse eintritt. Das flockig ausfallende Eisenpenicillin läßt man zirka 3 Minuten stehen, saugt die überstehende Lösung mit Hilfe einer Filterglocke ab und wäscht, bevor noch der Niederschlag trocken gesaugt wurde, mit 6 bis 8 ml dest. Wasser. Der *Emich*-Becher wird äußerlich mit Tetrachlorkohlenstoff oder Äther entfettet und während 30 Minuten bei 65°C und 20 mm Hg im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach dem Erkalten wird die Wägung und die Berechnung durchgeführt.

Tabelle 2. Beleganalysen.

mg Eisen gegeben	Auswaage mg Fe-Pen.	mg Eisen gefunden	% Fehler
1,00	13,50	1,005	+ 0,5
1,00	13,40	0,998	— 0,2
1,00	13,30	0,990	— 1
1,00	13,60	1,008	+ 0,8
Mittelwert:		1,0002	+ 0,02
0,500	6,50	0,485	— 3
0,500	6,70	0,500	± 0
0,500	6,80	0,505	+ 1
Mittelwert:		0,497	— 0,8
0,200	2,60	0,194	— 3
0,200	2,70	0,201	+ 0,5
0,200	2,70	0,201	+ 0,5
0,200	2,80	0,208	+ 4

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, können mit Hilfe dieser Methode Mengen bis herunter zu 200 $\mu\text{g/ml}$ bestimmt werden. Um noch geringere Mengen Eisen zu erfassen, muß der Eisenniederschlag gelöst und das Eisen photometrisch bestimmt werden.

Unsere weiteren Untersuchungen haben ergeben, daß man das Eisen auch in Gegenwart der 50fachen Mengen von Nickel und Kobalt noch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ bestimmen kann.

Seinerzeit wurde von *Jadassohn*³ ein Eisen-Penicillin-Präparat beschrieben, das sich als ölige Suspension klinisch gut verwerten läßt. Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben wir die Stabilität und die antibakterielle Wirksamkeit der angefallenen Eisen-Penicillin-Nieder-

schläge untersucht und konnten mit Hilfe des *Bondi*-Testes in Übereinstimmung mit älteren Untersuchungen keinen Aktivitätsverlust während 6 Monaten feststellen, wie dies aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3.

<i>Bondi</i> -Test mit	Kultur	% Eisen	% Wirkstoff	Hemmhof mm
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	staph.	1,8	0	0
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	staph.	3,6	0	0
Pyridin	staph.	0	0	0 — +
Pyridin + Wasser, 50 + 50	staph.	0	0	0 — +
Penicillin G in Pyridin/Wasser	staph.	0	100	45
Fe-Penicillin in Pyridin (frisch)	staph.	0,38	4,62	46
Fe-Penicillin in Pyridin (6 Mon. alt) .	staph.	0,38	4,62	45

Diese Tabelle zeigt nicht nur die gleiche Wirksamkeit von Penicillin G in Pyridin/Wasser und Eisenpenicillin/Pyridin, sondern auch die Stabilität der Eisenpenicillinverbindung. Es ergab sich keine Änderung in der antibakteriellen Wirkung, da der Hemmhof schon bei 4,6% Wirkstoff die gleiche Größe erreicht wie bei Anwendung von Penicillin G allein.

Wir danken Herrn Professor Dr.-Ing. G. Gorbach, Technische Hochschule Graz, für die Förderung der Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, noch 200 μg Eisen/ml mit Hilfe von Penicillin G zu bestimmen.

Summary.

A method is described for the determination of iron at concentrations down to 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Penicillin G is used as precipitant.

Résumé.

On présente un procédé pour le dosage du fer pour des concentrations jusqu'à 200 μg de fer par ml à l'aide de Penicilline G.

Literatur.

- ¹ H. Malissa, Mikrochem. **38**, 120 (1950).
- ² W. Jadassohn, Ref. med. Suisse rom. **67**, 788 (1947).
- ³ W. Jadassohn, Schweiz. med. Wochenschrift **78**, 1202 (1948).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Uranbestimmung in Tiefseeproben*.

Von

Else Hahofer und Friedrich Hecht.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. April 1954.)

Die zunehmende Bedeutung der Uranbestimmung in Gesteinen aus geochemischen Gründen veranlaßte uns, dieses Problem in seinen einzelnen analytisch-chemischen Arbeitsschritten kritisch zu untersuchen. Es lagen uns zur Analyse neben einigen Graniten insbesondere Bohrkerne von Tiefsee-Sedimenten vor. Die letzteren stammten von der schwedischen „Albatross“-Tiefsee-Expedition, die unter Führung Prof. *Hans Petterssons*, des Vorstandes des Ozeanographischen Institutes in Göteborg, in den Jahren 1947/48 die Erde etwa längs des Äquators umfahren hatte. Der eine von uns (*F. H.*) hatte Gelegenheit, 1952 im Ozeanographischen Institut in Göteborg einige Zeit sich in Zusammenarbeit mit Dr. *V. Kröll* mit der Uranbestimmung in den von der Expedition aus den Tiefen des Atlantiks und des Pazifiks gewonnenen Bohrkernen zu befassen.

Es lag nahe, die von dem einen von uns (*F. H.*) schon 1940 und 1942 in die analytische Chemie eingeführte Extraktion des Uranyl-nitrats mit Diäthyläther¹ auch auf die Gesteins- und Tiefseeproben anzuwenden. Dieses quantitative analytische Verfahren hat sich ja seit damals allgemein für Uranbestimmungen, aber auch in präparativer Form als Reinigungsmethode für Uranyllösungen eingebürgert. Die Endbestimmung des Urans konnte dann entweder kolorimetrisch oder fluorometrisch erfolgen. Im folgenden ist jedoch vorerst nur die fluorometrische Methodik benützt. Über ein kolorimetrisches Verfahren wird an anderer Stelle berichtet werden.

I. Aufschluß der Gesteinsprobe.

Von der pulverisierten, bei 110° getrockneten Probe werden ungefähr 0,5 g in einen Platintiegel eingewogen und mit der sieben- bis achtfachen

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

Menge Natriumcarbonat (wasserfrei) aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser aus dem Tiegel herausgelöst, in ein mit einem Uhr-glas bedecktes 250-ml.-Becherglas gelegt und mit möglichst wenig Salpetersäure (1:1) versetzt. Nach Beendigung der Kohlendioxydentwicklung erhitzt man die Lösung bis zum Verschwinden der Rosafärbung (Mangan), spült sie in eine Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Der Rückstand wird eine Stunde bei 110° (mit einem Oberflächenverdampfer oder im Trockenschrank) erhitzt, nach dem Erkalten mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und einige Minuten angewärmt, um die basischen Salze zu lösen. Nach Verdünnen mit 20 ml dest. Wasser reibt man den ungelöst gebliebenen Rückstand mit einem Glasstab lose und dampft nochmals zur Trockene ein. Nun wird wie vorhin eine Stunde bei 110° getrocknet, abgekühlt, mit 10 ml konz. Salpetersäure durchfeuchtet, kurzfristig erwärmt, mit 25 ml Wasser verdünnt und 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles außer der Kieselsäure gelöst ist. Den Niederschlag filtriert man auf ein Blaubandfilter, wäscht sieben- bis achtmal mit heißer verd. Salpetersäure (1:50) und zehnmal mit heißem Wasser: Filtrat I. Das Filter wird naß in einem Platintiegel verascht; nach Entfernung des Kohlenstoffes wird im bedeckten Tiegel über einem starken Brenner geglüht. Die Kieselsäure wird dann mit 1 bis 2 ml Wasser übergossen, mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure und 3 bis 5 ml reiner Flußsäure versetzt. Nun wird auf dem Wasserbad eingedampft. Den geringen Rückstand glüht man über freier Flamme und schließt ihn dann mit wenig Soda auf. Den Schmelzkuchen löst man wie vorher mit heißem Wasser heraus, übergießt ihn mit Salpetersäure (1:1) und vereinigt die Lösung mit dem Filtrat I, worauf man auf dem Wasserbad zur Trockene eindampft.

II. Abtrennung des Urans nach der Ausätherungsmethode.

Der Rückstand in der Porzellanschale wird mit 13 ml konz. Salpetersäure (10 Vol.-% des Extraktorinhaltes) aufgenommen und mit der Aussalzlösung in den Extraktor gespült (Abb. 1). Die Aussalzlösung besteht aus gesättigten Lösungen von Ammonium-, Calcium- und Eisen(III)-nitrat im Verhältnis 2:1:1². Im Extraktor soll sich ein Bodenkörper von Ammoniumnitrat befinden. Bei größerem Phosphorsäuregehalt der Probe ersetzt man die Calciumnitratlösung durch die entsprechende Menge Eisen(III)-nitrat, doch kommt in den Tiefsee-Sedimenten der von uns untersuchten Art kein so hoher Phosphorsäuregehalt vor. Der Flüssigkeitsspiegel soll nicht höher als 2 cm unterhalb des Seitenarmes des Extraktionsapparates stehen. In den Rundkolben werden 50 ml Wasser und 100 ml peroxydfreier Äther vorgelegt*. Die Extraktions-

* Der Äther wird im Scheidetrichter mit einer konz. Lösung von Eisen(II)-sulfat und Natriumhydrogensulfit längere Zeit geschüttelt, mit wenig konz.

dauer beträgt 3 bis 4 Stunden. Um den pH -Wert der Lösung unter 4 zu halten, muß die laufend mitextrahierte Salpetersäure von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Man setzt daher nach der ersten und nach der zweiten Stunde je 3 ml konz. Salpetersäure zu und rührt gegebenenfalls mit dem Verteiler durch. Nach beendeter Extraktion wird der überstehende Äther durch Neigen des Extraktors in den Rundkolben gespült. Auf diesen wird ein Dephlegmator aufgesetzt und der Äther unter leichter Erwärmung im Vakuum abgesaugt. Die wäßrige Lösung spült man in eine Porzellanschale, wäscht den Kolben und den Dephlegmator sorgfältig mit konz. Salpetersäure und dest. Wasser aus und dampft den Extrakt auf einem elektrischen Wasserbad oder einer Heizplatte ein.

Der Rückstand wird mit 2 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und mit einer gesättigten Ammoniumnitratlösung in einen Mikroextraktor gespült, in dem sich ein Bodenkörper von festem Ammoniumnitrat befindet (dreistündige Extraktion). Nach der ersten und zweiten Stunde erfolgt ein Zusatz von je 0,5 ml konz. Salpetersäure. Nach dem

Abäthern wird die wäßrige Lösung in einen Platintiegel gespült und auf dem Wasserbad eingedampft. Die wenigen etwa vorhandenen Ammoniumsalze werden vorsichtig über freier Flamme abgeraucht und der Rückstand kurze Zeit gegläht.

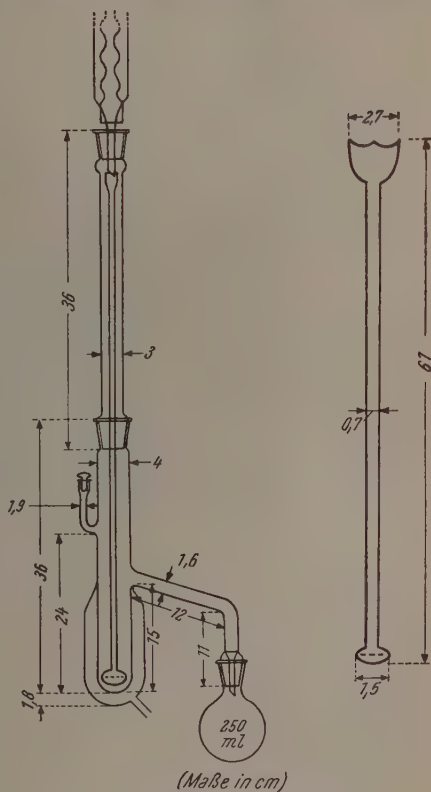


Abb. 1. Extraktionsapparat.

Kalilauge zur Neutralisierung der Säure behandelt und zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Dann kocht man ihn 5 Stunden über fester Kalilauge (20 g Kalilauge je Liter Äther) und destilliert ihn ab. Er wird über Natriumdraht aufbewahrt; vor der Verwendung wird die jeweils benötigte Menge abdestilliert.

III. Papierchromatographische Abtrennung des Urans.

Die seit einigen Jahren auch in die anorganische analytische Chemie eingeführte Methodik der Papierchromatographie bot Aussicht, die zweite der vorhin beschriebenen Extraktionen mit Äther zu ersetzen. Diese Technik war schon 1948 von *Arden, Burstall, Davies, Lewis* und *Linstead*³ auf Uran angewandt worden. Auch andere Autoren⁴ bearbeiteten erfolgreich die papierchromatographische Trennung des Urans von anderen Kationen. Die obigen Verfasser benützten salpetersäurehaltiges 2-Methyltetrahydrofuran. Dabei wandert Uran viel rascher als eine Reihe von Begleitmetallen. Diese vorerst nur halbquantitative Methode bauten *Lewis* und *Griffiths*⁵ zu einer quantitativen aus, indem sie das Uran polarographisch bestimmten.

1. Entwicklung mit n-Butanol.

In einer 1950 veröffentlichten Arbeit gibt *Lederer*⁶ die R_f -Werte einer Anzahl von Kationen, darunter auch des Uranylions, an. Als Lösungsmittel diente n-Butanol, dem Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Salpetersäure zugesetzt worden waren. In den Gemischen n-Butanol/HBr oder n-Butanol/HCl haben alle Metalle, die zur Bildung von Koordinationsverbindungen mit den Halogeniden neigen (Cd, Hg, Bi, Pt, Pd usw.), große R_f -Werte, während in n-Butanol/HNO₃ das Uranylion rascher wandert.

Wir überprüften dieses Verfahren für jene Ionen, die bei der Extraktion des Uranylions aus salpetersaurer Lösung mit Äther auch nur in entferntem Maße als Verunreinigungen im Extrakt in Frage hätten kommen können*.

Verwendete Standardlösungen.

Uranylnitratlösung: 0,994 mg U/ml (Bestimmung als 8-Oxychinolat);

Bleinitratlösung: 1,15 mg Pb/ml (Bestimmung als Bleisulfat);

Thoriumnitratlösung: 1,82 mg Th/ml (Bestimmung als Oxyd nach Fällung mit Ammoniak);

Cernitratlösung: 1,0 mg Ce/ml [durch Einwaage von Ce(IV)-nitrat];

Eisen(III)-chloridlösung: 9,28 mg Fe/ml (gravimetrische Bestimmung als Eisenoxyd; volumetrische Bestimmung mit Permanganat);

Aluminiumchloridlösung: 8,27 mg Al/ml (Bestimmung als 8-Oxychinolat);

Calciumchloridlösung: 6,995 mg Ca/ml (Fällung als Oxalat und Titration mit Permanganat);

Magnesiumchloridlösung: 7,357 mg Mg/ml (Bestimmung als Pyrophosphat und 8-Oxychinolat).

* Darunter befinden sich zusätzlich einige Metalle, deren Nitrate gewöhnlich als in Äther unlöslich angegeben werden.

Die Chloridlösungen wurden zur Entfernung des Chloridions mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht. Von allen angegebenen Elementen wurden durch entsprechendes Verdünnen der Standardlösungen 0,1%ige Lösungen hergestellt.

Lösungsmittel: Das frisch destillierte n-Butanol wurde in einem Scheidetrichter mit 10 vol.-%iger Salpetersäure geschüttelt. Nach dem Absetzen der wäßrigen Phase wurde die obere Schicht als Lösungsmittel für die chromatographischen Bestimmungen abgetrennt. Es wurde das Papier Nr. 2034 b von Schleicher & Schüll verwendet.

Bei der aufsteigenden Methode wurde bei Verwendung einer 3 Vol.-% Salpetersäure enthaltenden Kationenlösung, 15 Stunden Sättigungsdauer, 9 Stunden Entwicklungsdauer, übereinstimmend mit *Lederer*⁶ festgestellt, daß das Uranylion tatsächlich schneller als die übrigen oben angeführten Kationen wandert. Bessere Resultate wurden mit der absteigenden Methode³ erzielt. Unter gleichen Bedingungen, wie angeführt, ergaben sich die R_f -Werte der Tabelle 1 (absteigende Methode).

Tabelle 1.

Ion	Auf- getragene Menge in μg	Entwicklungs- dauer		Wanderungs- strecke des Lösungsmittels in cm	R_f -Wert
		h	min		
UO_2^{2+}	10	3	15	10,4	0,25
	10	2	30	9,2	0,26
	20	7	30	18,1	0,24
	50	3	15	10,5	0,25
	50	4	45	13,3	0,25
	50	2	50	9,4	0,24
	50	2	50	9,1	0,24
	50	5	—	14,8	0,24
	100	7	30	18,5	0,26
	100	3	—	10,0	0,25
	100	5	—	14,8	0,25
Pb^{2+}	10	8	20	20,5	0,05
	10	9	—	22,7	0,06
Th^{4+}	10	8	20	21,7	0,02
	10	9	—	22,1	0,02
Fe^{3+}	10	8	20	21,1	0,08
	10	9	—	22,1	0,08
Al^{3+}	10	8	20	20,6	0,03
	10	9	—	22,7	0,03
Ce^{4+}	10	8	—	19,3	0,03
	10	8	—	19,4	0,03
	10	10	15	20,3	0,03
	10	10	15	20,4	0,03

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Ion	Auf- getragene Menge in μg	Entwicklungs- dauer		Wanderungs- strecke des Lösungsmittels in cm	R_f -Wert
		h	min		
Ca^{2+}	10	8	—	19,4	0,06
	10	10	15	20,3	0,05
	10	10	15	20,4	0,05
Mg^{2+}	10	8	—	19,4	0,05
	10	8	—	19,3	0,05
	10	10	15	20,1	0,06
	10	10	15	19,8	0,05

Bei der absteigenden Methode ist der Unterschied der R_f -Werte* für Uran und Eisen größer als beim aufsteigenden Verfahren. Bei Anwendung von Whatmanpapier Nr. 4 wurde rascheres Wandern der Kationen mit gleichen R_f -Werten wie in Tabelle 1 erhalten, doch waren die Flecken verwaschen. Nach unseren Beobachtungen hat die Säurekonzentration der aufgebracht Lösung** keinen nennenswerten Einfluß auf den R_f -Wert des Uranylions (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Ion	Salpetersäure- zusatz ($D = 1,4$) in Vol.-%	Menge in μg	R_f -Wert
UO_2^{2+}	0	10	0,26
	0	50	0,25
	0	100	0,25
	3	10	0,25
	3	50	0,24
	3	100	0,25
	25	10	0,25
	25	50	0,27
	25	100	0,25

* Als R_f -Wert wird hier das Verhältnis der Entfernungen

$$\frac{\text{Startpunkt—Fleckenmittelpunkt}}{\text{Startpunkt—Lösungsmittelfront}}$$

gewertet. Die Front der wäßrigen Phase liegt einige Zentimeter hinter der Front des entwässerten Butanols und bleibt nach der Trocknung des Chromatogrammes noch längere Zeit als schwach gelb gefärbter Strich sichtbar.

** Bei Verwendung von mehrere Wochen alten salpetersauren Butanol-lösungen wanderte das Uranylion unter Schwanzbildung in Form einer sehr breiten, verwaschenen Bande mit der Lösungsmittelfront. Es ist daher die Verwendung stets frisch bereiteter Lösungen unerlässlich.

Ausführung: Die Lösungen wurden mit einer Mikrobürette nach Gorbach⁷ auf Papierbogen (24×40 cm), 6 cm vom Rand entfernt, in seitlichen Abständen von je 4 cm (Startpunkte) aufgebracht. Neben den eigentlichen Chromatogrammen lief ein Leitchromatogramm mit gleichen Uranmengen mit*. 4 cm vom oberen Rand wurde das Papier umgebogen, wobei beim Einlegen in den Glastrog der Falz auf dem Glasstab auflag. Alle Chromatogramme wurden in der Faserrichtung des Papiers angelegt. Bei unmittelbarem Aufsetzen der Bürette auf das Papier saugt sich die Lösung gut in das Papier ein. Das vollkommen getrocknete Papier wurde in den leeren Glastrog eingelegt und mit diesem in einen Glaskasten eingehängt, auf dessen Boden sich in einer Kristallisierschale das Salpetersäure-Lösungsmittelgemisch befand. Nach mehreren Stunden (oder über Nacht) war die Kastenatmosphäre mit Wasser- und Lösungsmitteldampf gesättigt. Das Lösungsmittel wurde in den Trog gefüllt und der Streifen eine bestimmte Zeit lang entwickelt. Nach dem üblichen Markieren der Lösungsmittelfront mit einem Bleistift wurden die Streifen mit dem Startende nach unten aufgehängt. Nach 1 bis 2 Stunden waren sie trocken. Das Leitchromatogramm wurde abgeschnitten, mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung besprüht und die dem auftretenden „Uranfleck“ entsprechende Stelle aus dem entwickelten Reststreifen herausgeschnitten. Dieses streifenförmige Papierstück wurde mit einer Pinzette in einen Platintiegel gelegt und darin vorsichtig verascht, der Rückstand noch weitere 10 Minuten geglüht, sodann mit 3 ml Salpetersäure (1:5) versetzt und der mit einem Uhrglas bedeckte Tiegel längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Uhrglas mit dest. Wasser gut abgespült und die Lösung zum Zweck der Uranbestimmung zur Trockene verdampft.

Die Identifizierung der übrigen Kationen erfolgte wie nachstehend.

Identifizierungsnachweise:

Blei: Besprühen des Streifens mit einer 1%igen Kaliumchromatlösung und Räuchern mit Schwefeldioxyd. Ausbildung eines blaßgelben Fleckes.

Arsen: Besprühen des Chromatogrammes zuerst mit einer Zinn(II)-chloridlösung, dann mit Ammoniummolybdat. Es tritt Blaufärbung ein, wobei der Arsenfleck etwas dunkler als seine Umgebung ist.

Uran: Besprühen mit 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung. Braunfärbung.

Thorium und Cer: Räuchern des Streifens während 10 Minuten mit Ammoniak, Besprühen mit alkoholischer Alizarinlösung und anschließend mit 1-n Essigsäure. Ausbildung eines blauvioletten Fleckes bei Anwesenheit von Thorium und eines ähnlichen bei Gegenwart von Cer.

* Bei den Versuchen wurden je 0,01 bis 0,05 ml Lösung, Mengen von 10 bis 50 μg Kation entsprechend, aufgetragen. Bei der Anwendung von 100 μg wurde die Lösung auf dem Papier konzentriert, indem in zeitlichen Abständen zweimal je 0,05 ml aufgetragen wurden.

Eisen: Besprühen mit 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung ergibt eine Blaufärbung.

Aluminium: Besprühen mit 0,1%iger wäßriger Lösung von Natriumalizarinsulfonat, Räuchern mit Ammoniak. Ausbildung eines rosa gefärbten Fleckes.

Calcium: Räuchern mit Ammoniak (einige Minuten lang), Besprühen mit alkoholischer Alizarinlösung. Ausbildung eines violetten Fleckes.

Magnesium: Behandeln des Streifens mit alkoholischer Chinalizarinlösung, Trocknen, Besprühen mit 2-n Natronlauge. Der Magnesiumfleck ist blau, die Umgebung blauviolett. Der Unterschied in der Farbtönung verstärkt sich mit der Zeit, da der ungebundene Farbstoff durch Luftoxydation zerstört wird.

2. Entwicklung mit Cyclohexanon.

Nach Yaffe⁸ besitzt Uranylnitrat eine große Löslichkeit in Cyclohexanon (105 g/100 g).

Zunächst wurde das Cyclohexanon nur mit Wasser (ohne Salpetersäure) gesättigt. Die Chromatogramme der 3vol.-%ig salpetersauren Lösungen wurden ohne Vorbehandlung sogleich entwickelt. Das Lösungsmittel war nach 70 Minuten 9 bis 10 cm weit gewandert. Das Uranylnitrat wanderte mit der wäßrigen Lösungsmittelfront, doch war der Uranfleck nur an der Vorderfront scharf begrenzt (Schwanzbildung). Das Eisen wanderte nur teilweise, der größte Teil blieb beim Startpunkt zurück. Arsen wies einen R_f -Wert von nur 0,04 auf. Blei, Thorium, Cer, Aluminium, Calcium und Magnesium veränderten ihre Lage überhaupt nicht.

Bei Verwendung einer Lösung, die 25 Vol.-% Salpetersäure enthielt, wanderte auch das Eisen überhaupt nicht; die Trennung des Urans von den Begleitmetallen gelang sehr gut.

Bei einem weiteren Versuch war das Lösungsmittel mit 10vol.-%iger Salpetersäure gesättigt und die Papiere wurden vor der Entwicklung über Nacht einer mit Wasser- und Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Nach einer fast vierstündigen Entwicklungsdauer war die Wanderungsstrecke des Lösungsmittels 18 cm. Das Uran wanderte in Form einer scharf begrenzten, nur wenige Millimeter breiten Bande mit der wäßrigen Lösungsmittelfront. Während das Cer nur zum kleinen Teil extrahiert wird und mit der wäßrigen Phase wandert, verbreitet sich das Thorium über die halbe Wanderungsstrecke. Blei und Eisen wandern nur wenig (R_f -Werte = 0,02 bis 0,04), Aluminium, Calcium und Magnesium bleiben zurück. Verschieden stark salpetersaure Versuchslösungen bewirkten keinen Unterschied in den R_f -Werten. Der Trennabstand Eisen—Uran betrug 14 cm. Auch bei nur halbstündiger vorhergehender Sättigung der Chromatogramme mit Lösungsmitteldampf wurden die gleichen Ergebnisse erzielt. Nach eineinhalbstündiger Entwicklung

ohne vorangehende Sättigung wanderte das Uranylion 8 cm, während das Eisen(III)-ion am Startpunkt zurückblieb. Arsen wanderte 3,5 cm weit. Die anderen Ionen wanderten nur wenig bzw. gar nicht; hingegen gelang keine quantitative Abtrennung des Urans von Thorium und Cer. Die Sättigung des Cyclohexanons mit 20vol.-%iger Salpetersäure (anstatt mit 10vol.-%iger) bewirkte keinen Unterschied in den Ergebnissen, außer daß Cer etwas mitextrahiert wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit zunehmendem Salpetersäuregehalt des Cyclohexanons zwar die Uranbande schärfer und schmaler, anderseits aber die Extraktion von Thorium und Cer begünstigt wird. Bei der am besten zu empfehlenden Anwendung von mit 10 Vol.-% Salpetersäure gesättigtem Cyclohexanon erfolgt die Trennung des Urans von Eisen(III), Arsen, Blei, Aluminium, Calcium und Magnesium quantitativ. Die große Diffusionsgeschwindigkeit des Cyclohexanons führt schon nach nur einstündiger Entwicklungsdauer zu einer guten Trennung, wobei auch keine vorangehende Sättigung des Papiers mit Lösungsmitteldampf erforderlich ist. Der uranhaltige Papierstreifen ist nur wenige Millimeter breit. Die Lage des Uranflecks kann sogar ohne Leitchromatogramm ermittelt werden, da sich beim Trocknen das Chromatogramm bis zur wäßrigen Lösungsmittelfront schwach rosa färbt.

3. Entwicklung mit Isobutylmethylketon.

Die Löslichkeit des Uranylitrats in Isobutylmethylketon beträgt nach Yaffe⁸ 75 g/100 g. Mit 10vol.-%iger Salpetersäure gesättigtes Isobutylmethylketon* durchwandert noch rascher als Cyclohexanon das Papier. Nach nur 55 Minuten Laufzeit hatte es eine Strecke von 13 cm zurückgelegt. Das mit der wäßrigen Lösungsmittelfront wandernde Uran hat eine etwas breitere Bande als bei Anwendung von Cyclohexanon. Eisen, Blei, Thorium, Cer, Aluminium, Calcium und Magnesium bleiben am Startpunkt zurück, wodurch schon nach einstündiger Entwicklung eine gute Trennung von Uran möglich ist. Bei 2 Stunden Laufzeit (19 cm Wanderungsstrecke) waren Thorium und Cer etwa 1 cm gewandert. Eine vorangehende Sättigung des Chromatogrammes mit Lösungsmitteldampf ist nicht nötig, doch ist die wäßrige Lösungsmittelfront nicht so gut sichtbar wie beim Cyclohexanon. Sowohl Cyclohexanon als auch Isobutylmethylketon dürfen erst knapp vor ihrer Verwendung mit Salpetersäure gesättigt werden. Schon nach mehrstündigem Stehen tritt Braunfärbung ein. Beide Lösungsmittel sind demnach, wie unsere Überprüfung gezeigt hat, sehr gut zur papierchromatographischen Trennung des Urans geeignet.

* Zur Herstellung einer mit Wasser- und Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre diene sowohl bei Isobutylmethylketon als bei Cyclohexanon nach dem Absetzen der wäßrigen Phase die untere Schicht.

IV. Fluorometrische Bestimmung des Urans.

Auf Beobachtungen früherer Autoren fußend,^{9,10} haben *Hernegger* und *Karlik*¹¹ eine sehr empfindliche Uranbestimmung ausgearbeitet, die auf der vergleichenden Messung der Fluoreszenzintensität von Uran enthaltenden Natriumfluoridperlen gegenüber Standardperlen bekannter Urankonzentration beruhen. Diese Methode hat sich in verschiedenen Modifikationen allgemein durchgesetzt, worüber eine sehr umfangreiche Literatur vorliegt (vgl. u. a. ¹²⁻¹⁵). In Amerika wurde in letzter Zeit die Arbeitsweise so abgeändert¹⁶, daß an Stelle von Natriumfluorid ein Gemisch verwendet wird, das aus neun Teilen NaF, 45,5 Teilen Na₂CO₃ und 45,5 Teilen K₂CO₃ besteht. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches liegt wesentlich niedriger als der des reinen Natriumfluorids, nämlich bei 650° statt bei 992°. Es werden dabei auch keine Perlen erschmolzen, sondern die uranhaltige Lösung wird in kleinen Platin- oder Goldschälchen zur Trockene verdampft, mit dem obigen Gemisch versetzt und während 10 Minuten durchgeschmolzen. Die durch die Bestrahlung mit UV-Licht von der Wellenlänge von 3650 Å hervorgerufene Fluoreszenz wird nach dem Erkalten der Schmelze in einem Spezialgerät gemessen. Durch dieses Verfahren wird der Fehler ausgeschaltet, der infolge schlechter Durchmischung der Natriumfluoridprobe entstehen kann. Nach dem ursprünglichen Verfahren von *Hernegger* und *Karlik* (l. c.) mischt man die uranhaltige Lösung mit der entsprechenden Menge Natriumfluorid und einigen Tropfen Flußsäure in einem Platintiegel, dampft zur Trockene und erhitzt kurze Zeit zur Rotglut, wobei die Masse sintert, aber nicht schmilzt. Das Gemisch wird dann in einer Achatschale fein verrieben, worauf daraus in einer Platinöse Perlen erschmolzen werden. Zur Ausschaltung der Fehler nahmen *Hernegger* und *Karlik* aus mehreren Perlen das Mittel.

Das Fluoreszenzspektrum des Urans im Natriumfluorid besteht aus vier Banden mit steigender Intensität von Rot nach Grün und einer schwachen Bande im Blaugrün (626, 602, 577, 555 mμ)¹¹. *Hernegger* und *Karlik* machten mit einem lichtstarken Spektrographen Aufnahmen der Probepерlen und der benachbart angeordneten Eichperlen. Die Schwärzung der Fluoreszenzbanden im Grün wurde dann auf der Platte mikrophotometrisch ausgemessen. Aus der Schwärzungskurve ergab sich die Intensität der zu untersuchenden Probe durch Interpolation. *Erlenmeyer* und Mitarbeiter¹⁴ begnügten sich mit einem visuellen Vergleich der Fluoreszenz der Probepерlen mit derjenigen einer Reihe von Eichperlen. Nach unserer Erfahrung ist aber diese Vorgangsweise an eine sehr große Sehtüchtigkeit und Übung des Beobachters gebunden.

Wir benutzten vorläufig mangels geeigneter anderer Vorrichtungen die Perlenmethode nach *Hernegger* und *Karlik* und verwendeten für die

Fluoreszenzmessungen eine von *F. Hernegger* konstruierte Apparatur*. Diese besteht im wesentlichen aus einem UV-Mikroskop, auf das ein Photometerkopf aufgesetzt wird. In dem zweigeteilten Gesichtsfeld wird die eine Hälfte von der konstant brennenden Lampe erhellt, aus deren Licht mit Hilfe von zwei Filtern** eine der grünen Banden ausgeblendet wird, während die andere Hälfte des Gesichtsfeldes durch die Fluoreszenz der Perle erleuchtet wird. Das Okular trägt noch ein Grünfilter der Firma Balzer (Liechtenstein). Die Vergleichshälfte wird auf gleiche Helligkeit gebracht und der entsprechende Wert auf einer Meßtrommel abgelesen. Die Intensität der zu prüfenden Perle wird mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt. Diese Methode liefert gute Werte und ist wegen ihrer Einfachheit und raschen Durchführbarkeit für Serienanalysen sehr geeignet.

Die Herstellung der Perlen erfordert Sorgfalt, doch gelingt es bei einiger Übung, die Abweichung der durchschnittlich 26 mg wiegenden Natriumfluoridperlen auf 1 bis 2 mg zu beschränken. Dies ist ein durchaus vernachlässigbarer Betrag, da in der *Hernepperschen* Photometereinrichtung nur ein kleiner Ausschnitt in der Perlenmitte für die Messung benützt wird. Beim Einschmelzen der Substanz in die Platinöse darf nicht zu lange erhitzt werden, da sonst die Gefahr besteht, daß Natriumfluorid in höherem Maße als das Uran verdampft. Bei zu kurzer Dauer des Erhitzens fallen die Intensitätswerte zu niedrig aus. Es genügt, bis zu dem Augenblick zu erhitzen, in dem die Perle eben klar durchschmilzt.

Eine ähnliche Fluoreszenz von Niob ist im Gegensatz zur zitronengelben des Urans grünlich und wesentlich schwächer. *Erlenmeyer* und Mitarbeiter¹⁴ haben die löschende Wirkung einer Reihe von Fremdelementen quantitativ untersucht und gefunden, daß vor allem die gefärbten Oxyde von Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Kupfer, Cer und Vanadin die Fluoreszenz stören. 0,3 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g NaF}$ erniedrigen die Fluoreszenzintensität um 15%, 2 mg $\text{CeO}_2/\text{g NaF}$ um 30%. Hingegen stören 3,5 mg $\text{ThO}_2/\text{g NaF}$ noch nicht. Bei allen anderen untersuchten Elementen wirkt sich die Löschung erst bei Mengen über 10 mg/g NaF aus.

Bei der von uns angewendeten Methode doppelter Ätherextraktion bzw. einmaliger Ätherextraktion mit nachfolgender papierchromatographischer Abtrennung des Urans kommen so große Beimengungen an Fremdelementen überhaupt nicht in Frage.

Uranynitrat-Stammlösung: Das uns zur Verfügung stehende $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde zunächst durch eine Ätherextraktion vor-

* Wir danken Frau Prof. Dr. *B. Karlik* und Herrn Dr. *F. Hernegger* auch an dieser Stelle für die Möglichkeit, diese Apparatur im Radiuminstitut der österr. Akademie der Wissenschaften in Wien zu benützen.

** Gelatinefilter nach Art der *Hübel*-Filter.

gereinigt. Da die als Aussalzmittel benötigte, gesättigte Ammoniumnitratlösung¹ Eisenspuren enthielt, wurde sie ebenfalls eine Stunde lang mit Äther extrahiert, bevor sie benützt wurde.

Die Gehaltsbestimmung der vom Äther befreiten Uranylinitratlösung wurde nach der Oxychinolatmethode vorgenommen und ergab 2,17 mg U/ml. Aus dieser Stammlösung wurden verdünntere, 10vol.-%ig salpetersaure Standardlösungen mit folgenden Urankonzentrationen hergestellt: $1 \cdot 10^{-5}$ g U/ml; $7,5 \cdot 10^{-6}$ g U/ml; $5 \cdot 10^{-6}$ g U/ml; $3 \cdot 10^{-6}$ g U/ml; $1 \cdot 10^{-6}$ g U/ml; $5 \cdot 10^{-7}$ g U/ml.

Standardpulver: Das verwendete Natriumfluorid und die Flußsäure wurden selbstverständlich hinsichtlich einer etwaigen Fluoreszenz überprüft. Das Natriumfluorid wurde 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 100° getrocknet. In einen gut mit heißer Salpetersäure gereinigten Platintiegel wurden 2 ml der entsprechenden Standardlösung pipettiert, auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und der Rückstand mit wenig Flußsäure aufgenommen (Wiederholung des Eindampfens und Lösen in Flußsäure). In den Platintiegel wurden 2 g Natriumfluorid eingewogen und das Ganze gut mit Flußsäure durchfeuchtet. Nach sorgfältigem Eindampfen zur Trockene wurde das Gemisch mit

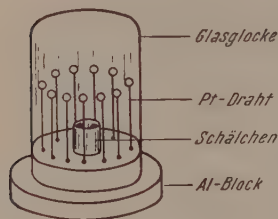


Abb. 2.

kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis keine Flußsäuredämpfe mehr entwichen. Nun wurde kurze Zeit mit voller Flamme auf Rotglut erhitzt, wobei sich die Kruste von der Tiegelwand löste und der entstandene Kuchen leicht aus dem Tiegel gestürzt werden konnte. Im Tiegel verbliebene Reste wurden mit einem Platinspatel herausgekratzt und mit der Hauptmasse in einer gut gereinigten Achatreibschale eine Viertelstunde lang fein verrieben. Das Gemisch wurde in einem Wägegglas aufbewahrt.

Standardperlen: Zur Aufbewahrung der Perlen diente ein Gestell aus Aluminium, über das eine Glasglocke gestülpt wurde (Abb. 2). In der Mitte des Aluminiumblockes befand sich ein Glasschälchen mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat.

Die Eichperlen enthielten auf je 1 g Natriumfluorid folgende Uranmengen (in μg): 0,5, 1, 3, 5, 7,5, 10. Die Tabelle 3 gibt die Messungen, denen eine geradlinige Eichkurve entspricht.

V. Tiefsee-Sedimente.

Bei den hier untersuchten Proben der schwedischen Tiefsee-Expedition handelte es sich um „Rote Tone“, ein sedimentäres Gestein, das in der Tiefsee durch Absetzen feinsten minerogener Trübe entstanden ist. Dieses

Tabelle 3.

Spannung der Quecksilberlampe: 215 Volt; Spannung der Vergleichslampe:
3 Volt.

g U/1 g NaF	Gewicht der Perle in mg	Trommelablesungen			Mittelwert der Ablesungen	Mittel aus den Mittelwerten
$5 \cdot 10^{-7}$	29,3	0,70	0,64	0,66	0,66	0,68
	25,3	0,66	0,69	0,69	0,68	
	27,8	0,70	0,70	0,75	0,71	
	26,5	0,66	0,69	0,67	0,67	
$1 \cdot 10^{-6}$	27,5	1,05	1,05	1,06	1,05	1,06
	26,0	1,05	1,05	1,05	1,05	
	25,7	1,20	0,95	1,10	1,08	
	26,4	1,05	1,10	1,05	1,07	
$3 \cdot 10^{-6}$	29,3	2,6	2,3	2,4	2,4	2,41
	25,1	2,4	2,4	2,7	2,5	
	26,9	2,6	2,4	2,4	2,47	
	25,5	2,3	2,2	2,3	2,27	
$5 \cdot 10^{-6}$	27,3	3,2	3,1	3,3	3,2	2,98
	25,6	2,95	2,95	2,95	2,95	
	26,9	2,8	2,7	2,9	2,8	
	25,2	3,0	2,95	2,95	2,97	
$7,5 \cdot 10^{-6}$	26,0	4,25	4,25	4,25	4,25	4,32
	24,2	4,1	4,0	3,9	4,0	
	26,8	4,35	4,4	4,5	4,41	
	25,5	4,4	4,75	4,8	4,65	
$1 \cdot 10^{-5}$	23,9	5,4	5,1	5,1	5,2	5,50
	28,8	5,6	5,4	5,5	5,5	
	25,3	5,4	5,4	5,6	5,47	
	27,1	5,8	5,9	5,8	5,83	

Gestein enthält aber neben solchen Resten mechanischer Verwitterung auch biogenen Kalk und Kieselsäure aus den Schalen von Foraminiferen und Diatomeen. Da die Bildung in sauerstoffreichem Bodenwasser mit sehr langsamer Sedimentation anorganischer Trübe vor sich geht, ist der Humusgehalt nur gering. In Tabelle 4 ist ein Analysenbeispiel für einen Roten Tiefseeton gegeben¹⁷.

Tabelle 4.

SiO ₂	52,00%	MgO	0,37%	TiO ₂	0,96%
Al ₂ O ₃	23,17	Na ₂ O	2,22	P ₂ O ₅	0,02
Fe ₂ O ₃	6,03	K ₂ O	2,30	CO ₂	0,81
CaO	3,45	MnO	0,30	H ₂ O	8,34
Humus	0,55				

Diese Werte schwanken innerhalb gewisser Grenzen, die von den jeweiligen Ablagerungsbedingungen abhängen. So gibt es z. B. viel kalkreichere Rote Tone mit Gehalten von 4 bis 30% CaCO_3 . Auch der Mangangehalt schwankt zwischen 0,06 und 4%. Der Humusgehalt kann bis über 2% ansteigen.

Arbeitsvorschrift:

Die Arbeitsmethodik war ein Sodaaufschluß nach S. 418, Ätherextraktion nach S. 418 mit peroxydfreiem Äther, Wiederholung der Ätherextraktion nach S. 419 oder papierchromatographische Abtrennung

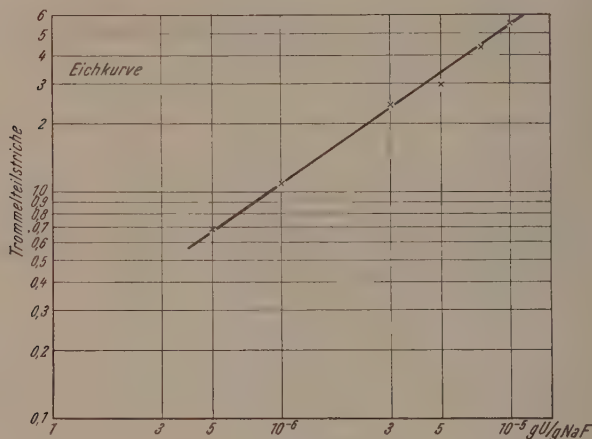


Abb. 3.

des Urans. Dazu wurde der erste Extraktionsrückstand in wenig konz. Salpetersäure gelöst und in einen Platintiegel gespült (Nachspülen mit heißer verd. Salpetersäure). Der in 2 ml Salpetersäure (1:3) aufgenommene Rückstand wurde mit der *Gorbach*schen Mikrobürette⁷ in einem 2 cm breiten Streifen auf einen Filterpapierbogen (S & S, Nr. 2043 b) aufgetragen und gut getrocknet. Das Chromatogramm wurde über Nacht mit Wasser- und Lösungsmitteldampf gesättigt und anschließend 7 bis 8 Stunden entwickelt. Als Entwicklungsflüssigkeit diente meist eine mit 10 vol.-%iger Salpetersäure gesättigte n-Butanollösung. Auf dem getrockneten Chromatogramm war bei der Durchsicht deutlich die gelb gefärbte Eisenzone zu sehen. Sie wurde mit einem Bleistift umrandet und dann in 2 mm äußerem Abstand von der Umrandung weggeschnitten (Kontrolle des Chromatogrammes mit Kaliumhexacyanoferrat[II]). Der *uranhaltige* Streifen wurde in einem Platintiegel verascht und kohlenstofffrei gegläht.

Der Rückstand wurde dann mit einigen Zehntelmilliliter Salpetersäure (1:5) versetzt. Nach Abdampfen auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und 1 ml Flußsäure aufgenommen. Da Uranylнитrat beim Erhitzen trotz Gegenwart von Natriumfluorid teilweise in Oxyd umgewandelt zu werden scheint, das keine Fluoreszenz zeigt, muß darauf geachtet werden, daß alles Uran mit Sicherheit als Fluorid vorliegt. Es wurde daher noch zweimal mit wenigen Tropfen Flußsäure abgeraucht. Hierauf wurde in den Platintiegel 1 g Natriumfluorid eingewogen und im übrigen wie bei der Herstellung der Eichperlen (S. 428) verfahren. Von jeder Natriumfluoridprobe wurden mindestens zwei Perlen hergestellt und der Mittelwert aus je drei Ablesungen gezogen. Das Mittel aus diesen beiden Werten ergab die Trommeleinstellung, nach der auf der Eichkurve der entsprechende Urangehalt abgelesen wurde (Abb. 3).

Testbestimmungen:

Nach diesem Arbeitsgang arbeiteten wir bekannte Uranmengen auf (Tabelle 5). Bei der ersten und zweiten Bestimmung wurde nach der ersten Ätherextraktion noch eine zweite im Mikroextraktor vorgenommen. Bei den anderen drei Proben (Nr. 3, 4, 5) erfolgte die Abtrennung der Verunreinigungen auf papierchromatographischem Wege.

Nr. 3: Das Chromatogramm wurde über Nacht mit Lösungsmitteldampf gesättigt und anschließend mit Salpetersäure-Butanol-Gemisch 8 Stunden lang entwickelt.

Nr. 4: Es wurde ohne vorangehende Sättigung 75 Minuten lang mit Salpetersäure(10%ig)-Cyclohexanon-Gemisch entwickelt.

Nr. 5: Es wurde 1 Stunde lang mit Salpetersäure(10%ig)-Isobutylmethylketon-Gemisch entwickelt.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Ablesungsmittelwerte von 2 Perlen		Mittelwert der Parallelwerte	g Uran angewendet	g Uran gefunden
1	1,9	2,0	1,95	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$
2	1,72	1,73	1,73	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
3	2,4	2,3	2,35	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{-6}$
4	2,1	2,01	2,05	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,52 \cdot 10^{-6}$
5	1,93	2,02	1,97	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$

In Tabelle 6 sind Uranwerte eines pazifischen Bohrkernes (östl. der Weihnachtsinsel genommen) angegeben. Bei diesen Analysen bedienten wir uns doppelter Ätherextraktion.

Tabelle 6. Analyse des Bohrkernes Nr. 76 der schwedischen Tiefsee-Expedition (150° w. L., 4° n. Br.).

Schichten-Nr.	Abstand vom oberen Ende des Kernes in cm	Trommel-einstellung (Mittelwert aus 2 Perlen)	Sediment-Einwaage in g	Gefunden 10 ⁻⁶ g U pro g Sediment
1	1,5— 5,2	0,55	0,500	0,76
2	40 — 41,5	3,63	0,500	11,40
4	200 — 201,5	2,60	0,500	7,16
5	300 — 301,5	1,34	0,500	2,72
6	400 — 401,5	1,0	0,500	1,80
7	500 — 501,5	0,84	0,4786	1,46
8	600 — 601,5	0,72 ₅	0,500	1,10
9	710 — 711,5	0,75	0,500	1,18
10	801,5— 803	0,65	0,500	0,96
11	910 — 911,5	1,32	0,500	2,64
12	931,5— 933	1,22	0,500	2,40
13	1030 —1031,5	0,85	0,500	1,42
14	1130 —1131,5	1,12	0,500	2,10
15	1230 —1231,5	1,02	0,500	1,84
16	1351,5—1354	1,17	0,500	2,26

Die Tabelle 7 zeigt einige Werte anderer pazifischer Bohrkern. Bei der 2. und 4. Schicht des Bohrkernes Nr. 86 B wurde papierchromatographisch (mit Butanol-Salpetersäure) gearbeitet.

Tabelle 7. Analysen der Bohrkern Nr. 69 B, 87 B und 86 B.

Bohrkern Nr.	Abstand vom oberen Ende des Kernes in cm	Trommel-einstellung (Mittelwert aus 2 Perlen)	Sediment-Einwaage in g	Gefunden 10 ⁻⁶ g U pro g Sediment
69 B	4,1— 5,2	1,86	0,5000	4,40
87 B	3,0— 3,3	1,75	0,5000	4,00
	40,6—41,7	3,3	0,1611	31,05
86 B	6,6— 7,7	1,25	0,3383	3,64
	14,3—15,4	1,47	0,4653	3,33
	18,2—19,3	1,22	0,5000	2,40
	30,8—31,9	1,18	0,4215	2,66
	44,5—45,6	1,06	0,4000	2,40

Auf die geochemischen bzw. ozeanographischen Schlußfolgerungen¹⁸ aus diesen und anderen, inzwischen in größerer Zahl ausgeführten Urananalysen, zu denen von Dr. V. Kröll in Göteborg die Radiumbestimmungen vorgenommen wurden, wird an anderer Stelle eingegangen. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß in den tieferen Schichten der Bohrkern das Radium *ungefähr* im radioaktiven Gleichgewicht mit dem Uran steht.

Die Arbeit wird fortgesetzt, und zwar sowohl mit weiteren Tiefseeproben als auch mit dem Ziel, die angewandte Methodik noch zu verbessern.

Zusammenfassung.

Es wird ein Analysengang zur Uranbestimmung in Tiefsee-Sedimenten angegeben. Nach Aufschluß der Gesteinsprobe mit Natriumcarbonat wurde das Uranyl nitrat durch Ätherextraktion abgetrennt und nach Entfernen des Äthers entweder einer zweiten Extraktion unterworfen oder aber papierchromatographisch abgetrennt. Bei dem zweitgenannten Verfahren bewährten sich salpetersaure Gemische mit *n*-Butanol, Cyclohexanon oder Isobutylmethylketon sehr gut. Die Endbestimmung des Urans erfolgte durch Messung der Fluoreszenzintensität einer Natriumfluoridperle, in der das Uran konzentriert war, mit Hilfe eines UV-Mikroskopes mit Photometerokular nach *F. Hernegger*. Die Urangelhalte pazifischer Tiefsee-Bohrkerne lagen in der Größenordnung von einigen 10^{-6} g U/g Sediment.

Summary.

An analytical scheme is given for the determination of uranium in deep-sea sediments. After decomposing the rock sample with sodium carbonate, the uranyl nitrate was extracted with ether and, after removal of the latter, subjected to a second extraction, or separated by means of paper chromatography. Nitric acid mixtures with *n*-butanol, cyclohexanone, or isobutylmethyl ketone are excellent for the latter procedure. The uranium is finally determined by measuring the fluorescence intensity of a sodium fluoride bead (in which the uranium is concentrated) with the aid of a UV microscope with a photometer ocular after *F. Hernegger*. The uranium contents of Pacific deep sea boring cores were of the order of several 10^{-6} g U/g sediment.

Résumé.

On donne un procédé d'analyse pour le dosage de l'uranium dans les sédiments sous-marins. Après fusion de l'échantillon de roche par le carbonate de sodium, le nitrate d'uranyle est séparé par extraction à l'éther; on élimine l'éther et, ou bien, on fait une deuxième extraction ou bien on fait une séparation chromatographique sur papier. Pour le deuxième procédé cité, conviennent bien les mélanges d'acide nitrique avec le *n*-butanol, la cyclohexanone ou l'isobutylméthyleétone. Le dosage final de l'uranium se fait par mesure de l'intensité de la fluorescence d'une perle au fluorure de sodium dans laquelle l'uranium est concentré et en utilisant un microscope à ultraviolet et l'oculaire photométrique de *F. Hernegger*. Les teneurs en uranium des sondages faits dans les sédiments du Pacifique se tiennent au voisinage de quelques μg par g.

Literatur.

¹ *F. Hecht* und *F. Korkisch*, Mikrochem. 28, 30 (1940); *F. Hecht* und *A. Grünwald*, Mikrochem. 30, 279 (1942).

² Dept. Scientific Industrial Research: Handbook of Chemical Methods for the Determination of Uranium in Minerals and Ores. London: HM's Stationery Office. 1950.

- ³ T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis und R. P. Linstead, *Nature* **162**, 691 (1948).
- ⁴ A. Lacourt, Gh. Sommereyns und J. Soete, *Mikrochem.* **38**, 348 (1951); A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier, *Mikrochem.* **39**, 396 (1952); T. V. Arden, F. H. Burstall und R. P. Linstead, *J. Chem. Soc. London* **1949**, S-311 (1949).
- ⁵ J. A. Lewis und J. M. Griffiths, *Analyst* **76**, 388 (1951).
- ⁶ M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 629 (1950).
- ⁷ G. Gorbach, *Chem. Fabrik* **14**, 390 (1941).
- ⁸ L. Yaffe, *Can. J. Res.* **27 B**, 638 (1949); durch C. A. **44**, 1305 (1950).
- ⁹ E. L. Nichols und M. K. Slattery, *J. Opt. Soc. America* **12**, 449 (1926); **19**, 175 (1929); J. Papish und L. E. Hoag, *J. Proc. Natl. Acad. Sci.* **13**, 726 (1927).
- ¹⁰ F. Hernegger, *Anz. Wiener Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl.* **2**, 15 vom 19. I. 1933; *Mitt. Inst. Radiumforsch. Wien*, Nr. 301 a.
- ¹¹ F. Hernegger und B. Karlik, *Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. IIa* **144**, 217 (1935).
- ¹² C. J. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project* (National Nuclear Energy Series, Manhattan Project Technical Section, Div. VIII, Vol. 1). New York-Toronto-London: MacGraw-Hill Book Comp., Inc. 1950.
- ¹³ J. Hoffmann, *Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. IIa*, **148**, 189 (1939).
- ¹⁴ H. Erlenmeyer, W. Oppliger, K. Stier und M. Blumer, *Helv. Chim. Acta* **33**, 25 (1950).
- ¹⁵ M. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **23**, 61, 198, 201; **24**, 33, 36 (1951); M. A. Northup, *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 664 (1945).
- ¹⁶ F. S. Grimaldi, I. May und M. H. Fletcher, *US Geol. Survey Circ. No.* **199** (1952); durch C. A. **47**, 3180 (1953).
- ¹⁷ T. F. W. Barth, C. W. Correns und P. Eskola, *Die Entstehung der Gesteine*. Berlin: J. Springer. 1939, S. 181.
- ¹⁸ H. Pettersson, *American Scientist* **41**, 245 (1953).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro.

Neue Anwendungen von Reaktionen mit Natriumrhodizonat in der Tüpfelanalyse*.

Von

F. Feigl und V. Gentil.

(Eingelangt am 26. April 1954.)

Natriumrhodizonat ist zuerst (1924) als Reagens für den tüpfelanalytischen Nachweis von Barium- und Strontiumionen empfohlen worden¹, da es mit diesen in neutraler oder schwach saurer Lösung rot-violette Niederschläge bildet**. Später hat dieses Salz sowie das konstitutionell ähnliche Tetraoxychinon³ in der qualitativen und quantitativen Analyse weitere Anwendungen gefunden⁴; von diesen verdient der empfindliche und eindeutige Nachweis von löslichen und unlöslichen Bleisalzen^{5,6} sowie der Nachweis von Äthylendiamin⁷ durch Tüpfelreaktionen mit Natriumrhodizonat besondere Erwähnung.

Im Einklang mit der Beobachtung von *Feigl* und *Suter*⁶, daß Calciumoxyd und -hydroxyd durch Natriumrhodizonat violett angefärbt werden, entsteht in neutralen oder sauren Lösungen von Calciumsalzen, die auf Zusatz von Natriumrhodizonat unverändert bleiben, bei Alkalisierung mit Ammoniak, Alkalicarbonat oder Alkalihydroxyd ein violetter Niederschlag. Nach dieser Bildungsweise dürfte es sich um ein basisches Calciumrhodizonat handeln***. Diese Verbindung entsteht auch mit alkalischen Suspensionen von Calciumsulfat. Hingegen bleiben die weitaus schwerer löslichen Sulfate von Barium und Strontium bei Kontakt mit alkalischer Natriumrhodizonatlösung unverändert. Wird an Stelle einer alkalischen eine neutrale Natriumrhodizonatlösung verwendet, so wird

* Herrn Universitätsprofessor Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Die Bildung von Bariumsalzen der Rhodizonsäure ist schon viel früher in organisch-präparativen Arbeiten zitiert worden².

*** Die Isolierung einer formelreinen Calciumverbindung ist bisher nicht gelungen. Selbst der Niederschlag, der auf Zusatz von filtrierter Kalkmilch zu Natriumrhodizonatlösungen entsteht, erweist sich unter dem Mikroskop als nicht einheitlich.

Strontiumsulfat in violettes Strontiumrhodizonat umgewandelt. Calciumcarbonat*, Calciumoxalat, Calciumphosphat und Calciumfluorid, die durchwegs viel weniger löslich sind als das Sulfat, reagieren mit Natriumrhodizonat nicht. Die genannten Effekte sowie die leichte Überführbarkeit von Bariumsulfat und -carbonat in Bariumchlorid ermöglichen einige neue Anwendungen in der anorganischen und organischen Tüpfelanalyse.

1. Nachweis von Calcium.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Nachweises von Calcium mit Natriumrhodizonat wurde von neutralen Lösungen von Calciumchlorid ausgegangen. Der Zusatz von Reagens und Alkalihydroxyd muß gesondert vorgenommen werden, da gelbe alkalische Natriumrhodizonatlösungen nicht haltbar sind, sondern allmählich, wahrscheinlich durch Luftsäureoxydation, farblos werden. (Für den Calciumnachweis ist die Instabilität der alkalischen Reagenslösung ein Vorteil, weil dadurch die Bildung kleiner Niederschlagsmengen besser erkennbar ist.) Für Zwecke der Tüpfelanalyse kann der Nachweis auf der Tüpfelplatte oder auf sog. Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 601) durchgeführt werden. Im zweiten Fall erfolgt durch die langsame Aufsaugung des Flüssigkeitsgemisches die Umsetzung zum größten Teile außerhalb und nicht in den Kapillaren des Filterpapiers; der gebildete Niederschlag verbleibt nach Aufsaugung der Lösung auf der Oberfläche des Papiers und ist auf der weißen Unterlage gut wahrnehmbar.

Arbeitsweise: In die Vertiefung einer Tüpfelplatte oder auf Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 601) wird ein Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung gebracht, je ein Tropfen Natriumrhodizonatlösung und verd. Alkalihydroxyd zugesetzt und durch kurzes Anblasen durch eine Glaspipette vermischt. Ein Vergleichsversuch wird mit einem Tropfen Wasser angestellt. Die Bildung eines violetten Niederschlages beweist die Anwesenheit von Calcium.

Erfassungsgrenze: $1\text{ }\mu\text{g}$ Calcium.

Grenzkonzentration: 1:50 000.

Reagenzien:

1. 0,2%ige wäßrige Lösung von Natriumrhodizonat (frisch bereitet).

2. 0,5-n Natriumhydroxydlösung.

2. Nachweis von Calcium neben Barium und Strontium.

Wenn im Verlaufe der systematischen qualitativen anorganischen Analyse Calcium neben Barium und Strontium nachgewiesen werden

* Calciumcarbonat wird bei Kontakt mit konz. Lösungen von Natriumrhodizonat schmutziggelblich angefärbt. Es scheint sich dabei um eine Adsorption von Natriumrhodizonat zu handeln. Die Anfärbung unterbleibt, wenn Calciumcarbonat vor Einwirkung von Natriumrhodizonat mit Alkalihydroxyd digeriert wird.

soll, kann von einer kleinen Menge des mit Ammoniumcarbonat gefällten Niederschlages ausgegangen und davon Gebrauch gemacht werden, daß die Erdalkalicarbonate leicht in die Sulfate überführbar sind, von denen lediglich Calciumsulfat mit Natriumrhodizonat und Alkalihydroxyd reagiert.

Arbeitsweise: In einem Mikrotiegel wird ein Tropfen der Probelösung, erhalten durch Auflösung des Carbonatniederschlages in verd. Salzsäure, nahezu zur Trockne verdampft und zirka 0,5 g festes Ammoniumsulfat zugesetzt. Es wird allmählich erhitzt, zuletzt stärker zur völligen Vertreibung des Ammoniumsulfates (Beendigung der Bildung weißer Nebel). Nach dem Erkalten wird je ein Tropfen Natriumrhodizonatlösung und verd. Lauge zugesetzt. Je nach der Menge an Calcium ist der weiße Niederschlag mehr oder weniger intensiv violett angefärbt.

Nach diesem Verfahren waren $5\text{ }\mu\text{g}$ Calcium neben $20000\text{ }\mu\text{g}$ Barium nachweisbar.

Die Überführung von Erdalkalicarbonaten in -sulfate kann auch unmittelbar durch Abrauchen mit überschüssigem festem Ammoniumsulfat vorgenommen werden.

3. Nachweis von Calcium in Aschen, Trockenrückständen, Magnesit, Dolomit, Silikaten usw.

Calciumoxyd, das bei Veraschung von kalkhaltigen organischen Materialien sowie nach Glühen von Calciumcarbonat hinterbleibt, kann in minimalen Mengen durch Antüpfeln mit Natriumrhodizonatlösung erkannt werden. Es bildet sich dann sofort das violette basische Calciumrhodizonat. Auf diese Weise wurde in der Asche von Pflanzen, in geglühtem Dolomit und unreinem Magnesit sowie in Rückständen von 3 Tropfen alkalischem Mineralwasser Calcium nachgewiesen.

Zum Nachweis von Calcium in Glas wurden etwa 10 mg der fein gepulverten Probe in einem Platinlöffel zunächst mit Ammoniumfluorid und dann mit Ammoniumsulfat abgeraucht und zuletzt scharf geglüht. Der Rückstand wurde mit 1 bis 2 Tropfen 0,5-n Natronlauge verrührt, mittels einer Pipette ein Tropfen auf eine Tüpfelplatte oder auf Tüpfelpapier gebracht und des weiteren nach 1. verfahren. Calciumhaltige Gläser zeigten eine stark positive Reaktion.

4. Nachweis von Calcium in pharmazeutischen Produkten.

Es gibt zahlreiche in Wasser gut oder zumindest merklich lösliche Kalkpräparate, die in der Human- und Veterinärmedizin Verwendung finden⁸. Zumeist handelt es sich um Kalksalze von organischen Carbonsäuren oder deren Mischung mit anderen wirksamen organischen Verbindungen. Da Calciumsulfat mit Natriumrhodizonat und Alkalihydroxyd prompt reagiert, ist zu erwarten, daß organische Kalkpräparate, deren

Löslichkeit nicht geringer ist als die des Gipses, mittels alkalischen Natriumrhodizonats direkt nachweisbar sind. Die Anwesenheit von Barium- oder Strontiumsalzen, die gleichfalls mit Natriumrhodizonat reagieren, ist bei der Prüfung von pharmazeutischen Produkten nicht zu berücksichtigen, da es mit Ausnahme von Bariumsulfat (Röntgenkontrastmittel), das nicht reagiert, keine medizinisch verwendeten Barium- und Strontiumsalze gibt. Zur Durchführung des Nachweises genügt es, eine minimale Menge des zu prüfenden Präparates in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen Wasser zu verrühren und dann wie unter 1. angegeben zu verfahren.

In nachstehenden Präparaten konnte Calcium direkt durch An-tüpfeln mit Natriumrhodizonat und Alkalihydroxyd nachgewiesen werden:

Ca-Glycerinphosphat	Ca-Naphthol-Monosulfonat
(„Neurosin“),	(„Asaprol“),
„Gluconat,	„Salicylat,
„Lactat,	„Dibrombehenat („Sabromin“),
„Lävulinat,	„Penicillin G,
„Mandelat,	„Pantothénat.

Keine unmittelbare Rhodizonatreaktion zeigt das „Calcium Lactophosphate Soluble“. Nach der US-Pharmacopoeia ist dieses Präparat ein Gemisch von neutralem Calciumlactat, saurem Calciumlactat und Calciumbiphosphat. Wahrscheinlich beruht die Resistenz dieses wasserlöslichen Präparates darauf, daß bei Alkalisierung tertiäres Calciumphosphat entsteht, das entsprechend seiner Unlöslichkeit mit Natriumrhodizonat nicht reagiert. Es ist demnach eine bequeme Unterscheidung dieses Präparates von anderen wasserlöslichen Kalkpräparaten möglich. Wird Calcium-Lactophosphat verglüht, so zeigt der Rückstand deutliche Reaktion mit Natriumrhodizonat; dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Glührückstand aus einem Gemisch von Calciumpyrophosphat und Calciumoxyd besteht.

Keine unmittelbare Rhodizonatreaktion zeigen Lösungen von komplexen Kalksalzen, in denen das Calcium gegen die Fällung als Hydroxyd maskiert ist. Ein Beispiel hierfür ist die alkalische Lösung des Calciumsalzes der Äthylendiamin-Tetraessigsäure. Wird ein Tropfen der Lösung eingedampft und der Rückstand geglüht, so erfolgt prompte Reaktion mit Natriumrhodizonatlösung. Es dürfte deshalb bei der Prüfung auf pharmazeutische Kalkpräparate zweckmäßig sein, zunächst die Lösung oder Aufschwemmung der Probe mit Natriumrhodizonat zu versetzen und, falls keine Farbreaktion auftritt, das Verhalten des Glührückstandes gegen alkalische Natriumrhodizonatlösung zu untersuchen. Der zweite Weg ist auch empfehlenswert bei Präparaten, deren Lösung oder Aufschwemmung nicht farblos ist (z. B. bei Calcium-Creosotat).

5. Identifizierung von Bariumsulfat.

Bariumsulfat, das (im Gegensatz zu Strontiumsulfat) nicht mit neutraler Natriumrhodizonatlösung reagiert, läßt sich durch Abrauchen mit festem Ammoniumchlorid schnell und weitgehend in Bariumchlorid überführen. Diese Überführung kommt dadurch zustande, daß bei der thermischen Aufspaltung von Ammoniumchlorid überschüssige wasserfreie Salzsäure bei zirka 400° , demnach oberhalb der Verdampfungstemperatur der Schwefelsäure, auf Bariumsulfat einwirkt. Da das hierbei gebildete hitzebeständige Bariumchlorid durch Natriumrhodizonat leicht nachweisbar ist, ermöglicht das Abrauchen mit Ammoniumchlorid die Identifizierung von Bariumsulfat in Pigmenten, Papieraschen und dergleichen.

Arbeitsweise: In einem Mikrotiegel wird ein Stäubchen der festen Probe (allenfalls Glührückstände) mit zirka 0,5 g Ammoniumchlorid vermischt und über freier Flamme so lange erhitzt, bis keine Salmiaknebel entweichen. Nach Erkalten wird der Rückstand mit einem Tropfen Natriumrhodizonatlösung angetüpfelt. Die Bildung eines roten Niederschlages weist auf die Anwesenheit von Bariumsulfat im Probematerial.

Obiger Nachweis ist für Bariumsulfat eindeutig bei Abwesenheit von Bleisulfat und Strontiumsulfat, die durch Abrauchen mit Ammoniumchlorid in die mit Natriumrhodizonat reagierenden Chloride übergeführt werden. Die Anwesenheit von Bleisulfat und Strontiumsulfat ist leicht feststellbar, da diese Sulfate unmittelbar mit Natriumrhodizonat reagieren. Neben Blei- und Strontiumsulfat ist Bariumsulfat durch das hier beschriebene Verfahren nicht nachweisbar. Die Anwesenheit von Calciumsulfat oder -carbonat stört nicht, da daraus gebildetes Calciumchlorid nicht mit neutraler, sondern lediglich mit alkalischer Natriumrhodizonatlösung reagiert. Bemerkenswert ist, daß Lithopone ($\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ und $\text{CdS} \cdot \text{BaSO}_4$) nach Abrauchen mit Ammoniumchlorid völlig zink- bzw. cadmiumfreies Bariumchlorid hinterlassen. Offenbar wird aus Zinksulfid bzw. Cadmiumsulfid neben Schwefelwasserstoff wasserfreies Zink- bzw. Cadmiumchlorid gebildet, die beim Glühen vollständig verdampfen.

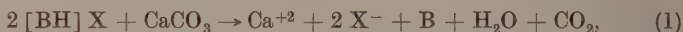
6. Unterscheidung von Erdalkalisulfaten.

Da von den Erdalkalisulfaten lediglich Strontiumsulfat mit *neutralem* Natriumrhodizonat reagiert, so läßt sich unter Zuziehung der unter 2. und 5. beschriebenen Prüfungen bequem unterscheiden, welche Erdalkalisulfate vorliegen. Die Unterscheidung zwischen Barium- und Strontiumsulfat gelingt auch in Mischungen dieser Salze. Hingegen ist in gemeinsam gefällten Sulfaten der Nachweis von Strontiumsulfat wenig empfindlich.

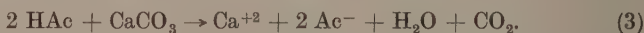
Gut brauchbar ist die Reaktion mit Natriumrhodizonat in der Mineralprüfung, zur Unterscheidung von Cölestin (SrSO_4) und Baryt (BaSO_4), da nur ersterer bei Kontakt der gepulverten Probe mit dem Reagens violett angefärbt wird. Auch Strontianit (SrCO_3) läßt sich leicht von Witherit (BaCO_3) unterscheiden, wenn man die gepulverte Probe mit Ammoniumsulfat abraucht und dadurch die Carbonate in die Sulfate überführt, von denen nur Strontiumsulfat mit Natriumrhodizonat reagiert.

7. Nachweis von wasserlöslichen Salzen organischer Stickstoffbasen und von Alkalisalzen organischer Säuren.

Bei der Untersuchung von organischen Gemischen ist es oft erwünscht, in wäßrigen Auszügen durch eine einfache Vorprobe das Vorliegen von Salzen schnell zu erkennen. Hierzu kann die Calcium-Rhodizonat-Reaktion dienen, weil man ausgehend von fast allen wasserlöslichen Salzen organischer Stickstoffbasen (auch von schwerlöslichen Sulfaten) und von Alkalisalzen nicht flüchtiger organischer Säuren in einfacher Weise zu löslichen Kalksalzen gelangen kann. Im ersten Fall genügt hierzu Erwärmung mit Calciumcarbonat:



Liegen Alkalisalze organischer Säuren (Carbon-, Sulfosäuren, Nitrophenole usw.) vor, dann ist zunächst mit Salzsäure zur Trockne zu verdampfen und der Trockenrückstand zur völligen Vertreibung der unverbrauchten Salzsäure kurze Zeit auf 110° zu erhitzen. Dadurch hinterbleibt neben Alkalichlorid die betreffende freie organische Säure (HAc), die mit Calciumcarbonat reagiert:



Da nur lösliche Kalksalze, nicht jedoch Calciumcarbonat mit alkalischem Natriumrhodizonat reagieren, ist nach Realisierung der Umsetzungen (1) bis (3) eine Abtrennung von überschüssigem Calciumcarbonat nicht erforderlich, wenn die Prüfung mit Natriumrhodizonat vorgenommen wird.

Der in Arbeitsweise 1 beschriebene Nachweis von Salzen organischer Basen setzt natürlich die Abwesenheit von freier Säure und von Ammoniumsalzen voraus. Es dürfen auch keine Oxalate, Phosphate und Arseniate von Stickstoffbasen vorliegen, da die zugrunde liegenden Säuren bei Behandlung mit Calciumcarbonat unlösliche Kalksalze bilden, die mit

alkalischem Natriumrhodizonat nicht reagieren. Hingegen stört die Anwesenheit auch großer Mengen von Neutralsalzen nicht.

Bezüglich des in Arbeitsweise 2 beschriebenen Nachweises von Alkalisalzen organischer Säuren sei bemerkt, daß die nach Abrauchen mit Salzsäure hinterbleibenden organischen Säuren natürlich auch durch die sehr empfindliche Jodid-Jodat-Reaktion nachgewiesen werden können. Jedoch ist letztere bei Anwesenheit jodverbrauchender Substanzen unsicher, wenn kleine Säuremengen vorliegen. Es ist auch stets von Vorteil, für Nachweise Tüpfelreaktionen verschiedener Empfindlichkeit zu besitzen, da aus dem Eintritt und der Intensität einer Tüpfelreaktion oft nützliche Schlüsse gezogen werden können.

Arbeitsweise 1 (Salze von Stickstoffbasen):

Auf einer Tüpfelplatte oder in einen Mikrotiegel wird ein Tropfen der Probelösung mit zirka 3 bis 5 mg Calciumcarbonat zu einem dünnen Brei angerührt und hierauf mit je einem Tropfen Lauge und Natriumrhodizonatlösung versetzt. Falls Salze organischer Basen vorgelegen waren, entsteht eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung.

Reagenzien:

1. Calciumcarbonat (gepulvert).
2. 0,5-n Natronlauge.
3. 0,2%ige Lösung von Natriumrhodizonat (frisch bereitet).

Nach obigem Verfahren waren nachweisbar:

- 5 μ g Anilinsulfat,
- 5 „ Benzidinchlorid,
- 10 „ Naphthylaminchlorid (α , β),
- 5 „ Äthylendiamindichlorid,
- 50 „ Guanidinchlorid.

Arbeitsweise 2 (Alkalisalze von organischen Säuren):

Ein Tropfen der Probelösung wird mit einem Tropfen verd. Salzsäure auf der Tüpfelplatte oder in einem Mikrotiegel zur Trockne verdampft und hierauf der Rückstand einige Minuten bei 110° belassen. Hierauf wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, mit möglichst wenig Calciumcarbonat verrührt und des weiteren wie bei Arbeitsweise 1 beschrieben vorgegangen.

Reagenzien:

Wie unter Arbeitsweise 1 angegeben; außerdem 1%ige Salzsäure.

Nach obigem Verfahren waren Alkalisalze der nachstehenden Säuren nachweisbar:

- | | |
|----------------------|--|
| 5 μ g Weinsäure, | 10 μ g Aminoäthansulfonsäure (Taurin), |
| 2,5 „ Zitronensäure, | 5 „ 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfonsäure, |
| 4 „ Adipinsäure, | 5 „ Sulfosalicylsäure, |
| 5 „ Äpfelsäure, | 5 „ Salicylsäure. |

Zusammenfassung.

In Lösungen von Calciumsalzen entsteht auf Zusatz von Natriumrhodizonat und Alkalihydroxyd ein braunvioletter Niederschlag, der wahrscheinlich von einem basischen Calciumrhodizonat herrühren dürfte. Ein auf dieser Tatsache beruhender Nachweis von Calcium besitzt in Form einer Tüpfelreaktion die Erfassungsgrenze von $1\text{ }\mu\text{g}$ Calcium.

Im Gegensatz zu Barium- und Strontiumsulfat reagiert auch Calciumsulfat mit alkalischem Natriumrhodizonat.

Durch die Rhodizonatreaktion ist Calcium in Aschen, Trockenrückständen, pharmazeutischen Produkten, sowie auch neben Barium und Strontium nachweisbar.

Bariumsulfat ist durch Abrauchen mit Ammoniumchlorid leicht in Bariumchlorid überföhrbar, das mit Natriumrhodizonat nachweisbar ist (Nachweis von Lithoponen).

Mit Hilfe von Rhodizonatreaktionen ist Cölestin von Baryt und Strontianit von Witherit zu unterscheiden.

Es wird eine Vorprüfung auf Salze von wasserlöslichen organischen Stickstoffbasen und Alkalisalzen organischer Säuren beschrieben, die auf der Bildung von löslichen und mit Natriumrhodizonat nachweisbaren Calciumsalzen beruht.

Summary.

The addition of sodium rhodizionate and alkali hydroxide to solutions of calcium salts yields a brown-violet precipitate, which possibly may be due to a basic calcium rhodizionate. A spot test for calcium based on this fact has the detection limit of $1\text{ }\mu\text{g}$. In contrast to barium and strontium sulfate, calcium sulfate reacts with alkaline sodium rhodizionate. This rhodizionate reaction will reveal calcium in ashes, evaporation residues, pharmaceutical products, and even in the presence of barium and strontium. Barium sulfate is readily converted to barium chloride by fuming with ammonium chloride and then can be detected by sodium rhodizionate (detection of lithopones). The rhodizionate reactions serve to distinguish celestine from barite and strontianite from witherite.

A preliminary test is described to be applied to salts of water-soluble organic nitrogen bases and alkali salts of organic acids. It is based on the formation of soluble calcium salts that can then be detected by means of sodium rhodizionate.

Résumé.

Dans les solutions de sels de calcium, il se forme par addition de rhodizonate de sodium et d'hydroxyde alcalin, un précipité violet-brun qui, vraisemblablement, est dû à un rhodizonate de calcium basique. Sur la base de cette recherche, on a mis au point une analyse à la touche avec une sensibilité limite de $1\text{ }\mu\text{g}$ de calcium. En contraste avec le sulfate de baryum et de calcium, le sulfate de calcium réagit aussi avec le rhodizonate de sodium alcalin. Par la réaction au rhodizonate, le calcium est décelable dans les cendres, les résidus secs, les produits pharmaceutiques, de même qu'en présence de baryum et de strontium. Le sulfate de baryum est facilement

transformable par évaporation à fumées avec le chlorure d'ammonium, en chlorure de baryum qui peut se déceler avec le rhodizonate de sodium (Recherche dans les lithopones). A l'aide des réactions au rhodizonate, on peut distinguer la célestine de la barytine et la strontianite de la withérite.

On décrit un essai préliminaire sur les sels organiques solubles dans l'eau de bases azotées et les sels alcalins d'acides organiques qui repose sur la formation de sels de calcium solubles décelables par le rhodizonate de sodium.

Literatur.

- ¹ *F. Feigl*, Mikrochem. **2**, 188 (1924).
- ² *R. Nietzki* und *Th. Benckiser*, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1839 (1885); *F. Henle*, Ann. Chem. **350**, 330 (1906).
- ³ *G. Gutzeit*, Helv. Chim. Acta **12**, 713, 829 (1929).
- ⁴ *J. F. Welcher*, Organic Analytical Reagents, Vol. I. New York: Van Nostrand. 1947.
- ⁵ *I. M. Kolthoff*, Pharm. Weekbl. **62**, 1017 (1925).
- ⁶ *F. Feigl* und *H. A. Suter*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 840 (1942); *F. Feigl* und *N. Braile*, Chemist-Analyst **32**, 52 (1943); Analyst **69**, 147 (1944).
- ⁷ *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. II, S. 289. Amsterdam: Elsevier. 1954.
- ⁸ The Merck Index, 6. Aufl. Rahway, N. Y.: 1952.

Zur Kenntnis der Schmelzdiagramme gesättigter Fettsäuren*.

Von

Adelheid Kofler, Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. April 1954.)

Über die binären Systeme gesättigter Fettsäuren liegen im Schrifttum zahlreiche Ergebnisse eingehender Untersuchungen vor. Eine zusammenfassende Darstellung mit reichhaltigem Literaturmaterial ist in der Monographie von *A. E. Bailey*¹ über „Melting and Solidification of Fats“ enthalten.

Das aus verschiedenen Untersuchungen ermittelte Verhalten der Kristallisate binärer Mischungen gesättigter Fettsäuren hat zu dem Ergebnis geführt, daß die Komponenten befähigt sind, untereinander Mischkristalle zu bilden. Über den Grad der Mischbarkeit herrscht jedoch noch keine ganz einheitliche Ansicht. Während einige Autoren älterer, aber auch jüngerer Zeit in Systemen gesättigter Fettsäuren, die sich in der Kettenlänge bis zu 4 C-Atomen voneinander unterscheiden, lückenlose Mischkristallbildung annehmen, vertritt eine Reihe anderer Untersucher die Auffassung, daß die Mischbarkeit nur beschränkt ist und Systeme mit einem Eutektikum gebildet werden. Die Ergebnisse wurden in der Hauptsache auf Grund thermoanalytischer Methoden gewonnen, in einem Fall auf dilatometrischem Wege², ferner durch röntgenographische Untersuchungen^{3,4}.

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit Hilfe verschiedener Methoden¹ entweder die Schmelzpunkte⁵⁻⁸ der Mischungen bestimmt, oder, was häufiger der Fall ist, die Erstarrungspunkte⁹⁻¹², seltener beides⁴. Die Schmelz- oder Erstarrungskurven fallen von beiden Komponenten zu tieferen Temperaturen ab und lassen in ihrem Verlauf deutlich zwei Diskontinuitäten erkennen, die bei etwa 28 und 50 Molprozent der Säure mit dem höheren Molekulargewicht liegen. Der zwischen den beiden Diskontinuitäten verlaufende Kurventeil wird dem Auftreten einer äquimolekularen Verbindung zugeschrieben.

* Herrn Universitätsprofessor Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

Trotz der vielen Untersuchungen binärer Systeme gesättigter Fettsäuren ist im Schrifttum nur ein einziges vollständiges, das heißt Liquidus- und Soliduskurve enthaltendes Schmelzdiagramm bekanntgeworden, und zwar das von *Jantzen*² dilatometrisch ermittelte Diagramm von Laurinsäure:Myristinsäure. Nach *Jantzen* enthält das genannte System drei Mischkristallphasen, wovon die im mittleren Konzentrationsbereich auftretende als äquimolekulare Verbindung betrachtet wird; letztere bildet mit der niedriger schmelzenden Säure ein Eutektikum, mit der höher schmelzenden ein Peritektikum (vgl. Abb. 1). Die Darstellung *Jantzens* ist aus verschiedenen Gründen, zum Teil wegen unvollständiger experimenteller Details, nicht allgemein anerkannt worden.

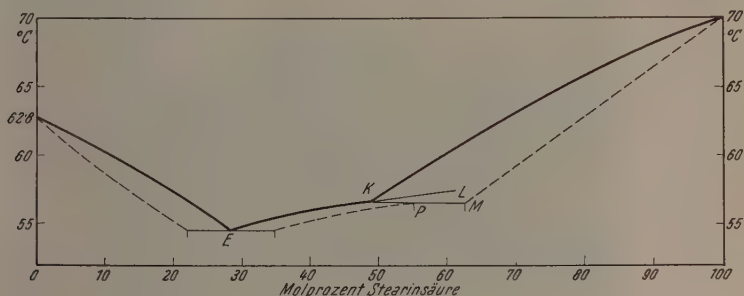


Abb. 1.

Die gegenwärtigen mikroskopischen Untersuchungen unter Zuhilfenahme eines Heiztisches¹³ lassen erkennen, daß der von *Jantzen* für das System Laurinsäure:Myristinsäure angegebene Aufbau des Schmelzdiagramms, wonach beschränkte Mischbarkeit unter Ausbildung dreier Mischphasen vorliegt, im Prinzip für alle binären Systeme geradzahlgiger gesättigter Fettsäuren gilt, die sich in ihrer Kettenlänge um 2 oder 4 C-Atome voneinander unterscheiden.

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich speziell auf das System *Palmitinsäure:Stearinsäure*, für welches das Diagramm der Abb. 1 gefunden wurde. Für die Untersuchungen verwendeten wir Fettsäuren von hohem Reinheitsgrad, die wir der Freundlichkeit Frau Dr. *Stenhagens* (Uppsala) verdanken. Die Schmelzpunkte für Palmitinsäure und Stearinsäure betrugen 62,8° und 70°. Die im mittleren Teil des Diagramms auftretende Mischphase, deren Schmelzkurve von 28,5 bis 48,5 Mol-% Stearinsäuregehalt reicht, ist durch das besonders nahe Beisammenliegen von Liquidus- und Soliduskurve ausgezeichnet. Die Differenz beträgt im allgemeinen nur einen halben Grad, die Mischphase schmilzt also so gut wie eine Reinsubstanz. Bei den von Palmitinsäure ausgehenden Mischkristallen beträgt das Schmelzintervall maximal 2°,

während bei den Mischkristallen der Stearinsäurereihe als größtes Intervall 4° gefunden wurde. Das Eutektikum liegt bei $54,5^\circ$, das Peritektikum bei $56,5^\circ$.

Mol.-% Stearinsäure.....	9,1	18,3	23,1	27,9	29,2	37,5	42,3
Temp. Liquidus	59	56	54,5	54,5	54,5	55	55,5
Solidus.....	60,5	58	56,2	55	55	55,8	56
Mol.-% Stearinsäure	47,4	49,2	52,4	62,2	73	78,5	
Temp. Liquidus	56	56	56,5	57	60,5	62,5	
Solidus.....	56,5	57	57,5	61	64	65,5	

Die genauere Lage des Eutektikums wurde mit Hilfe von Kontaktpräparaten aus Mischungen festgestellt, und zwar liegt das Eutektikum zwischen den beiden Mischungen mit 27,9 und 29,2 Mol.-% Stearin-



Abb. 2.

säuregehalt. Die Lage des Punktes *K* der Abb. 1 läßt sich durch den morphologischen Vergleich der Restkristalle fixieren; die Mischung mit 49,2 Mol.-% Stearinsäure liegt bereits rechts vom Punkt *K*.

Die dargestellte Form des Schmelzdiagramms ist nach dem Verhalten der beiden Säuren im Kontaktpräparat mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten. In Abb. 2 ist ein Kontaktpräparat von Palmitinsäure und Stearinsäure dargestellt. Neben den beiden Kristallisaten der reinen Säuren links und rechts tritt in der Mischzone ein neues einheitliches Kristallisat auf, das sich durch zwei Diskontinuitäten von den seitlichen Aggregaten absetzt. Wie die Beobachtungen beim Erwärmen am Heiztisch zeigen, entspricht die feinkristalline Zone links von der Mittelphase dem eutektischen Kristallisat, während sich in der rechts davon liegenden Diskontinuität das Peritektikum ausdrückt.

Auf Grund der mikroskopischen Untersuchungen besteht kein Zweifel, daß im Schmelzdiagramm von Palmitinsäure:Stearinsäure drei Misch-

kristallphasen auftreten. Nach der bisher fast allgemein anerkannten Auffassung wird der im mittleren Teil des Diagramms durch zwei Diskontinuitäten abgegrenzte Kurventeil als einer Molekülverbindung zugehörig betrachtet. Die Erfahrungen bei anderen Systemen mit Mischkristallbildung, bei denen in analoger Weise *intermediäre* Phasen auftreten, lassen jedoch diese Deutung nicht als zwingend erscheinen. Es konnte nämlich bei einer Reihe von binären Systemen mit Mischkristallbildung nachgewiesen werden, daß intermediäre Phasen auch durch das Stabilwerden instabiler Modifikationen zustande kommen können. Bei isodimorphen Stoffpaaren wurde beobachtet, daß die Schmelzkurve einer lückenlosen, aus zwei instabilen Modifikationen hervorgegangenen Mischkristallreihe die Schmelzkurven der von den stabilen Formen ausgehenden Mischkristallreihen schneidet, so daß die ursprünglich instabile Reihe, durch den Mischverband stabilisiert, in einem jeweils bestimmten Konzentrationsbereich die stabilste Kristallart darstellt. Derartige Mischphasen wurden wegen ihres Entstehens aus instabilen Modifikationen als *stabilisierte Zwischenphasen*¹⁴ bezeichnet. In einigen Fällen z. B. Zimtsäure:Hydrozimtsäure¹⁵ oder bei Dibenzyl:Benzalanilin¹⁶ konnte die ganze Mischkristallreihe, ausgehend von Zimtsäure II bis zu Hydrozimtsäure II, bzw. Dibenzyl II zu Benzalanilin II, ohne besondere Schwierigkeit vollständig realisiert werden. In anderen Fällen (z. B. bei Pikrylchlorid:s-Trinitrobenzol)¹⁷ war es nur möglich, die Zwischenphase nach einer Seite bis zu der entsprechenden instabilen Modifikation zu verfolgen. Aus Analogiegründen werden auch jene intermediären Phasen, die sich nicht wesentlich über ihren stabilen Teil hinaus verlängern lassen¹⁸, als stabilisierte Zwischenphasen aufgefaßt. Sie erklären den Mischungsmechanismus in einfacherer Weise und erübrigen die Überlegungen bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung einer intermediären Phase.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, auf die röntgenographischen Untersuchungen von *Slagle* und *Ott*³ hinzuweisen. Die beiden Autoren erklären die in mittleren Konzentrationsbereichen abweichend gefundenen Gitterdistanzen mit dem Auftreten instabiler Modifikationen. Daß es sich aber um einen stabilisierten Zustand handelt, auf Grund dessen die stabilen Formen der beiden Komponenten in dem in Frage kommenden Mischungsbereich gar nicht existenzfähig sind, wurde nicht erkannt, denn die Autoren vertreten die Ansicht, daß lückenlose Mischbarkeit vorliegt.

Die Morphologie der Palmitin-Stearinsäuremischkristalle verschiedener Konzentration zeigt, zum Teil in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit, einige Besonderheiten. Im Gegensatz zur Zwischenphase, die in allen in Frage kommenden Konzentrationen stets in gleich guter Weise kristallisiert, läßt sich sowohl bei den Mischkristallen der

Palmitinsäurereihe als auch bei der Stearinsäurereihe mit zunehmendem Gehalt an der zweiten Komponente eine Hemmung des Kristallwachstums erkennen, das zur Ausbildung immer kleinerer Mischkristalle führt, worauf im Schrifttum ebenfalls hingewiesen wurde¹⁹. Die bei kleinem Gehalt an der zweiten Komponente noch plattenartigen Kristalle werden mit zunehmendem Gehalt der zweiten Säure immer kleinblättriger und nadelförmig. Solche Mischkristalle erstarren dann aus der Schmelze in gekrümmten Bündeln, die häufig Faserdrillung zeigen. Letztere ist besonders ausgeprägt in den zweiphasigen Konzentrationsbereichen, das ist im Bereich der Mischungslücken. Abb. 3 zeigt ein eutektisches

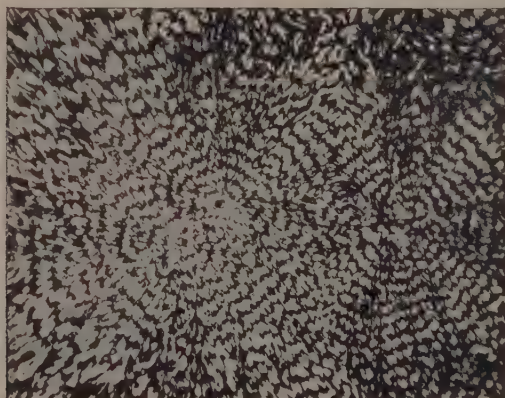


Abb. 3.

Kristallinat, das in der Nähe der eutektischen Temperatur erstarrt ist. Ähnliche Bilder zeigen die Kristallisate der Mischungen zwischen etwa 55 und 65 Mol-% Stearinsäuregehalt.

Schreckt man aber eine Mischung eutektischer Zusammensetzung ab, so erhält man das Aggregat der Abb. 4; es ist einphasig und besteht aus den Kristallen der Zwischenphase. Beim Erwärmen zeigen derartige Kristallisate teilweise Entmischung und Umwandlung.

Mischungen rechts vom Punkt *K* der Abb. 1 bis etwa 60% Stearinsäure erstarren beim Abschrecken ebenfalls zu dem einheitlichen Kristallinat der Zwischenphase; erst bei Überschreiten der peritektischen Temperatur beginnt die Umlagerung zu den Mischkristallen der Stearinsäurereihe. Der Vorgang der peritektischen Reaktion, bei der im vorliegenden Fall feine Nadeln der Stearinsäurereihe ausfallen, läßt sich hier nicht so klar und eindeutig verfolgen, wie es bei inhomogen schmelzenden Verbindungen der Fall ist. Das liegt erstens in dem Umstand begründet, daß die Misch-

kristalle schon während ihres Schmelzens eine Veränderung erleiden, wobei sie meist in feinmaschige Netze oder kleine Körner zerfallen, und zweitens darin, daß sich die unterhalb der peritektischen Temperatur beständige Kristallart über die peritektische Temperatur hinaus überhitzen läßt, was einem sehr trägen Ablauf der peritektischen Reaktion gleichkommt. In dem vorliegenden Fall ist eine Überhitzung nur um etwa 1 bis $1\frac{1}{2}^{\circ}$ möglich, das ist dem Kurventeil $K-L$ der Abb. 1 entsprechend. Da aber wegen der an und für sich geringen Differenzen der zu messenden Temperaturen sehr vorsichtig und unter langsamem Temperaturanstieg (höchstens $\frac{1}{2}^{\circ}$ pro Minute) gearbeitet werden muß, tritt diese

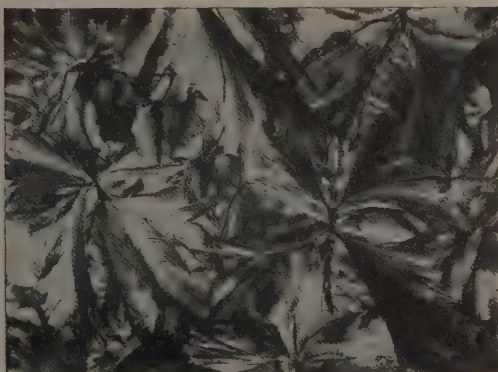


Abb. 4.

kleine Differenz als Verschleppung der peritektischen Temperatur zu höheren Werten deutlich in Erscheinung. Beim Erstarren einer Mischung zwischen etwa 55 und 65 Mol-% Stearinsäure entspricht der Überhitzung ein vorzeitiges Kristallisieren, das schon oberhalb der peritektischen Temperatur beendet ist. (Diese Erscheinung läßt sich bei anderen Systemen mit überschneidenden Mischkristallreihen in noch viel größerem Ausmaß beobachten, z. B. bei Phenanthren: Anthracen.) Bei der hier eingehaltenen Versuchsdauer tritt beim Erstarren der genannten Mischungen folgendes ein: Die nach dem Schmelzversuch übrigbleibenden Restkristalle wachsen beim Abkühlen nur sehr langsam weiter und zeigen bald Wachstumshemmungen in Form von Auffaserungen der Enden. Notwendigerweise müssen die aus der Schmelze zuerst abgeschiedenen Kristalle mit dem Sinken der Temperatur ihre Konzentration ändern so wie die umgebende Schmelze. Der Vorgang geht aber so langsam vor sich, daß die Restschmelze inzwischen unterkühlt wird. Sinkt aber die Temperatur unter den Kurventeil $K-L$ der Abb. 1, so entstehen plötzlich

an den vorhandenen Kristallen der Stearinsäurereihe durch Keiminduktion Kristalle der Zwischenphase, noch ehe die peritektische Temperatur erreicht ist. Die Kristalle befinden sich zwar in einem instabilen Zustand, sind jedoch so haltbar, daß die Erstarrung zu Ende gehen kann und bei Wiedererwärmen die Erscheinung der Verschleppung der peritektischen Temperatur zeigen.

Die träge peritektische Reaktion ist kein Hindernis, um die Art der beim Schmelzen als letzte Reste zurückbleibenden Kristalle zu erkennen, da sich die Kristalle der Zwischenphase morphologisch und in ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit unterscheiden lassen. Dazu kommt noch

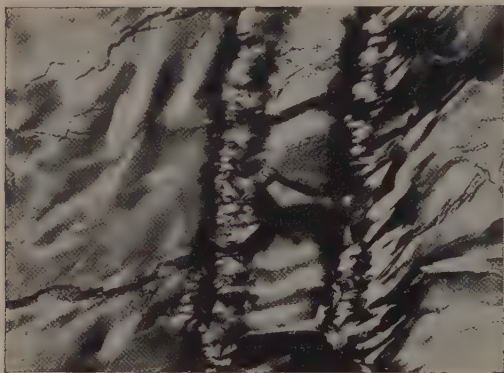


Abb. 5.

der deutlich zu beobachtende Vorgang der Keiminduktion, bei dem sich die Zwischenphasekristalle orientiert auf die primären Kristalle der Stearinsäurereihe auflagern.

Zur Aufstellung des Diagramms der Abb. 1 wurde neben dem Heitzisch auch mit Vorteil die Heizbank verwendet, und zwar die als gekühlte Heizbank bezeichnete Spezialtype²⁰. Diese umfaßt ein Temperaturintervall von 10 bis etwa 180° C; der tiefere Temperaturbereich wird dadurch erreicht, daß das linke Ende der Heizbank mit Eiswasser gekühlt wird. Streut man eine gepulverte Mischung auf den jeweils in Frage kommenden Teil der Heizbank, so kann man neben dem Schmelzpunkt auch in einfacher Weise den entsprechenden Soliduspunkt der betreffenden Mischung daran erkennen, daß das Pulver oberhalb seines Soliduspunktes bis zur Klarschmelzgrenze „feucht“ erscheint. Das Intervall zwischen Liquidus- und Soliduskurve läßt sich auf der Heizbank eher eindeutig feststellen als im mikroskopischen Präparat. Dies deshalb, weil sich im Mikroskop schon die geringste Entwicklung von Flüssigkeit, die

auf Spuren von auch bei reinsten Substanzen unvermeidlichen Verunreinigungen beruhen, schon viele Grade unterhalb des eigentlichen Schmelzbeginns an dem sog. „Vakuolenwandern“²¹ bemerkbar machen, wodurch Störungen in der Beobachtung des richtigen Schmelzbeginns eintreten können. Auf der Heizbank kommen diese geringsten Schmelzmengen nicht zur Beobachtung. Die im Vergleich zur mikroskopischen Arbeitsweise verwendete größere Substanzmenge gewährleistet ferner einen besseren Durchschnittswert.

Eine Reihe anderer Paare gesättigter Fettsäuren wurde zunächst nur qualitativ mittels Kontaktpräparaten untersucht. Die Anordnung

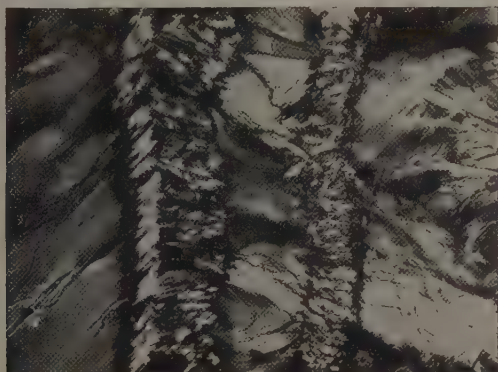


Abb. 6.

der Phasen ist ganz analog den bei Palmitinsäure und Stearinsäure auftretenden. Abb. 5 zeigt das sich ebenfalls um 2 C-Atome unterscheidende Paar Laurinsäure und Myristinsäure; Abb. 6 stellt das Kontaktpräparat von Palmitinsäure und Arachinsäure dar, die sich in ihrer Kettenlänge um 4 C-Atome voneinander unterscheiden. Man erkennt auch hier das Auftreten einer Zwischenphase. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung.

Im Schmelzdiagramm von Palmitinsäure:Stearinsäure wurde auf mikroskopischem Wege das Auftreten dreier Mischkristallphasen festgestellt, wovon die Mischphase des mittleren Konzentrationsbereiches nicht wie bisher in der Regel üblich als Verbindung, sondern als stabilisierte Zwischenphase betrachtet wird. Der für das genannte System gefundene Aufbau des Diagramms gilt im allgemeinen für alle Systeme geradzahlgiger gesättigter Fettsäuren, die sich in ihrer Kettenlänge um 2 bis 4 C-Atome unterscheiden.

Summary.

By microscopic procedure the fusion diagram of palmitic acid:stearic acid was shown to contain three mixed crystal phases. The mixed crystal phase of the middle concentration ranges is to be considered not a compound, as was the former belief, but rather as a stabilized intermediate phase. The structure of the diagram found for this particular system holds in general for all systems of even-numbered saturated fatty acids, which differ by 2 to 4 carbon atoms in their chain lengths.

Résumé.

On montre microscopiquement, dans le diagramme de fusion acide stéarique-acide palmitique, l'existence de trois sortes de cristaux mixtes dont la phase mixte du domaine de concentration intermédiaire est considérée comme une phase stable intermédiaire, mais pas comme un composé, étant jusqu'ici considérée en règle générale. La structure trouvée pour le diagramme ci-dessus s'accorde, en général, avec tous les systèmes d'acides gras saturés à nombre pair qui diffèrent par deux à quatre atomes de carbone.

Literatur.

¹ A. E. Bailey, *Melting and Solidification of Fats*. New York: Interscience Publishers. 1950.

² E. Jantzen, *Z. angew. Chem.* **44**, 482 (1931); s. auch S. H. Piper in H. Schonfeld, *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*, 2. Aufl., S. 463. Wien: J. Springer. 1939.

³ F. B. Slagle und E. Ott, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 4396 (1933).

⁴ F. Francis, F. J. E. Collins und S. H. Piper, *Proc. Roy. Soc., London A* **158**, 691 (1937).

⁵ L. A. Bhattacharya, H. E. Watson und Z. H. Patel, *J. Indian Inst. Sci. A* **13**, 141 (1930); zit. nach ¹.

⁶ J. Grondal und D. A. Rogers, *Oil and Soap* **21**, 303 (1944).

⁷ W. Heintz, *Ber. Akad. Wiss. Berlin* **1854**, 207; *Chem. Zbl.* **25**, 585 (1854).

⁸ R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **6**, 1 (1934).

⁹ L. E. O. de Visser, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 182 (1898).

¹⁰ H. A. Schuette und H. A. Vogel, *Oil and Soap* **16**, 209 (1939); **17**, 155 (1940).

¹¹ R. L. Shriner, J. M. Fulton und D. Burks, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1494 (1933).

¹² M. Kulka und R. B. Sandin, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1347 (1937).

¹³ L. und A. Kofler, *Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3. Aufl. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1954.

¹⁴ A. Kofler, *Z. Elektrochem.* **50**, 104 (1944).

¹⁵ A. Kofler und M. Brandstätter, *Z. physik. Chem.* **192**, 71 (1943).

¹⁶ M. Brandstätter, *Z. physik. Chem.* **192**, 76 (1943).

¹⁷ A. Kofler und M. Brandstätter, *Mh. Chem.* **78**, 65 (1948).

¹⁸ M. Brandstätter, *Mh. Chem.* **81**, 806 (1950).

¹⁹ J. G. Kane, *Dissertation*, University of Wisconsin, 1943.

²⁰ W. Kofler, *Mikrochem.* **39**, 84 (1952).

²¹ A. und L. Kofler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74**, 1394 (1941).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Über die photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes eines Eisenmeteoriten.

Von

H. Titze und F. Hecht.

(Eingelangt am 10. Mai 1954.)

I. Grundsätzliches.

Das auf Kupfer zu untersuchende Material war der Eisenmeteorit¹ von Mount Joy, Sandia Mountains, Central Missouri*. Da der zu erwartende Kupfergehalt in der Größenordnung einiger hundertstel Prozente lag, mußte bei sparsamer Verwendung der Probensubstanz von vornherein eine kolorimetrische Bestimmung ins Auge gefaßt werden. Das Hauptproblem war eine geeignete Abtrennung der großen Eisenmengen. Die Ätherextraktion aus salzsaurer Lösung konnte wegen der, wenn auch geringen, Extrahierbarkeit des Kupferchlorids nicht angewendet werden. Naheliegend erschien daher eine entsprechende Abscheidung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff. Merck² gibt eine halbquantitative Bestimmung von Kupferspuren in Eisensalzen an. Die Trennung vom Eisen wurde mittels Schwefelwasserstoffs bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd in schwach saurer Lösung durchgeführt. Die durch das Vorhandensein von dreiwertigen Eisenionen und Wasserstoffperoxyd reichlich ausfallenden Schwefelmengen wirkten als Spurenfänger für das Kupfer. Das in geringem Maße ebenfalls mitgerissene Eisen konnte nach Lösen des verglühten Rückstandes in Salzsäure endlich mit überschüssigem Ammoniak ganz entfernt werden. Das auf diese Weise isolierte Kupfer wurde mit Ammoniumrhodanid und Pyridin in $[\text{CuPy}_2][\text{SCN}]_2$ übergeführt, mit Chloroform ausgeschüttelt und die erhaltene Grünfärbung mit der einer Kupferstammlösung verglichen.

* Unsere bisherige Analyse dieses Meteoriten, von dem uns aus dem Wiener Naturhistorischen Museum Bohrspäne zur Verfügung standen (wofür Herrn Dir. Dr. A. Schiener bestens gedankt sei), hatte ergeben: 93,00% Fe, 5,84% Ni, 0,55% Co, 0,01% Ge, 0,01% Ga, 0,07% Si, < 0,001% P.

Um die *Mercksche* Testmethode einer halbquantitativen Bestimmung von Kupferspuren für unsere Zwecke zu einer quantitativen auszuarbeiten, mußten folgende Punkte einer eingehenderen Überprüfung unterzogen werden:

1. Die Aufnahme einer Eichkurve mit einer Kupferstandardlösung; an Hand dieser dann die Feststellung, ob das *Lambert-Beersche* Gesetz hinreichend erfüllt ist.
2. Die Bedingungen, unter denen eine quantitative Abtrennung des Kupfers vom Eisen möglich ist.
3. Die Bestimmung des Kupfergehaltes von Modellsubstanzen.

II. Vorversuche.

1. Die Aufnahme einer Eichkurve.

Die Messungen wurden mit einem Mikrokolorimeter von *Krumholz*³ durchgeführt.

Der Kupferstandard war eine p. a. Kupfersulfatlösung, die wie folgt bereitet wurde: Die Ausgangslösung wurde elektrolytisch eingestellt und enthielt in einem Milliliter 21,26 mg Kupfer. Diese Lösung wurde nun im Verhältnis 1:1000 zum Standard verdünnt, so daß schließlich 1 ml 21,26 µg Kupfer enthielt.

Reagenzien: Essigsäure p. a. ($D = 1,040$).

Ammoniumrhodanid p. a. Merck (40%ige Lösung).

Pyridin p. a.

Chloroform p. a.

Experimentelles:

Die Reaktion wurde in einem 25-ml-Schütteltrichter ausgeführt. Die wäßrigen Kupferlösungen bestanden sowohl bei dieser Versuchsreihe wie bei allen folgenden konstant aus 10 ml vor dem Zusatz der Reagenzien. Nach Abmessung der entsprechenden Menge des Kupferstandards aus einer Mikrobürette in den Schütteltrichter wurde mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt und mit folgenden Reagenzienmengen versetzt: 0,2 ml Essigsäure, 0,15 ml Ammoniumrhodanidlösung und 0,15 ml Pyridin. Durch mehrmaliges kräftiges Schütteln wurde durchgemischt. Dann wurden 2 ml Chloroform zugesetzt (anschließendes abermaliges kräftiges Durchschütteln). Nach einigen Minuten konnte die gefärbte Chloroformlösung in die Küvette eingefüllt und unter Verwendung eines Rotfilters kolorimetriert werden. Als Vergleichslösung diente reines Chloroform. Zu erwähnen ist,

daß eine Nickelsalzlösung mit den oben angeführten Reagenzien keinen gefärbten Komplex gibt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 1.

µg Kupfer	Extinktion
21,0	0,0256
53,0	0,0598
74,0	0,0892
95,0	0,1158
106,0	0,1249
127,5	0,1603
170,1	0,2198
212,6	0,2816
217,0	0,2912

2. Bedingungen für die quantitative Isolierung des Kupfers.

Die Abscheidung des Kupfers aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erscheint zunächst einfach durchführbar. In der Makroanalytik ist die Fällung des Kupfers aus 2-n salzsaurer Lösung in kurzer Zeit vollständig.

Hier zeigte sich jedoch, daß selbst nach Entfernung des größten Teils der Salzsäure das Kupfer nur unvollständig erfaßt werden konnte. In der Folge wurde die Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 2 ml Eisessig aufgenommen. Auch damit konnten keine befriedigenden Resultate erzielt werden, da durch die Reduktion des Eisen(III)-chlorids mit Schwefelwasserstoff Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Es war also naheliegend, ein Puffergemisch anzuwenden, das die Acidität während der Schwefelwasserstofffällung konstant hält. Am günstigsten erwies sich die Kombination Monochloressigsäure-Natriumacetat⁴. Hierbei erreichten wir nach zweimaliger Schwefelwasserstofffällung eine quantitative Kupferabtrennung.

Wie schon einmal erwähnt, wird eine kleine Eisenmenge vom ausfallenden Schwefel mitgerissen (einige Milligramm). Bei ihrer späteren Fällung mit Ammoniak absorbieren diese wechselnde Anteile Kupfer. Es ist daher unbedingt erforderlich, eine Umfällung des Eisenhydroxyds vorzunehmen. Die unter Beachtung dieser Voraussetzungen erhaltenen Ergebnisse sind gut brauchbar.

III. Bestimmung des Kupfers in Modellsubstanzen.

Für die Zusammenstellung der Modellsubstanzen wurden die folgenden, durch Analyse des Meteoriten erhaltenen Werte zugrunde gelegt*:

Eisen:	93,0%
Nickel:	5,7%
Kupfer:	0,052%

Die absolute Kupfermenge wurde mit etwa 0,25 mg angesetzt.

Die angewendeten Stammlösungen waren:

Eisen(III)-chloridlösung	p. a.	40 ml = 436 mg Fe
Nickelsulfatlösung	p. a.	2 ml = 27,3 mg Ni
Kupferstandardlösung	p. a.	10 ml = 212,6 µg Cu

Experimentelle Durchführung:

Reagenzien: Monochloressigsäure p. a. 2-n (Merck);
 Natriumacetatlösung p. a. 1-n (Merck);
 Salzsäure p. a. $D = 1,125$ (Merck);
 Ammoniak p. a. $D = 0,96$ (Merck);
 Ammoniumchlorid p. a. fest (Merck);
 Perhydrol p. a. (Merck);
 ferner die bei der Aufnahme der Eichkurve angeführten Reagenzien.

Die Testlösung wurde in einer Porzellanschale nach Zusatz von 1 g Ammoniumchlorid auf dem Wasserbad zur vollkommenen Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit 10 ml Mono-

* Lediglich der Kupferwert ist etwas höher als der endgültig gefundene Analysenwert.

chloressigsäure aufgelöst, in ein 100-ml-Becherglas gespült und mit 10 ml Natriumacetatlösung und 0,5 ml Perhydrol versetzt (Endvolumen: 25 bis 30 ml; p_H der Lösung 2,65). In diese Lösung wurde ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff solange eingeleitet, bis die braunrote Färbung zur Gänze verschwunden war. Zur vollkommenen Sättigung genügte dann ein langsames Durchperlen von Schwefelwasserstoff während $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Hierauf wurde die Probe bedeckt unter eine gut verschließbare Glasglocke gebracht und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tag war der Niederschlag grobkörnig zusammengeballt und ließ sich sehr leicht auf ein Schwarzbandfilter filtrieren. Es wurde dann mit dest. Wasser ausgiebig gewaschen und das Filter mit dem Niederschlag in einem Porzellantiegel naß verbrannt.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad auf 25 ml eingedampft, mit 0,7 ml Perhydrol versetzt und dann abermals einer Schwefelwasserstoff-fällung wie oben angegeben unterzogen.

Der Glührückstand der ersten Abscheidung wurde im Porzellantiegel mit 2 ml Salzsäure aufgenommen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Schließlich nahmen wir den Rückstand mit 0,5 ml Salzsäure auf, verdünnten mit 5 ml dest. Wasser und versetzten mit 2 ml Ammoniak. Nun wurde 10 Minuten auf dem Wasserbad absitzen gelassen, durch ein kleines Filter abgetrennt und mit heißem dest. Wasser nachgewaschen. Der geringe Eisenhydroxydniederschlag wurde mit einigen Tropfen Salzsäure vom Filter gelöst und nochmals wie schon beschrieben gefällt. Die vereinigten Filtrate wurden in einer kleinen Porzellanschale auf einige wenige Milliliter eingedampft, quantitativ in den Schütteltrichter gespült und wie bei der Aufnahme der Eichkurve angegeben weiterbehandelt und kolorimetriert.

Mit der zweiten Schwefelwasserstofffällung wurde genau so verfahren.

Es erwies sich als notwendig, einige Blindversuche zu machen, d. h. mehrere komplette Modellsubstanzen zu bestimmen, bei denen nur das Kupfer weggelassen wurde.

Ergebnisse:

I. Modellsubstanz (Blindwert):

1. Bestimmung. Extinktion: $0,0598 = 0,054 \text{ mg Cu}$

2. Bestimmung. Extinktion: $0,0389 = 0,038 \text{ mg Cu}$

aufgefundene Gesamtmenge $= 0,092 \text{ mg Cu}$

II. Modellsubstanz (Blindwert):

1. Bestimmung. Extinktion: $0,0562 = 0,051 \text{ mg Cu}$

2. Bestimmung. Extinktion: $0,0410 = 0,040 \text{ mg Cu}$

aufgefundene Gesamtmenge $= 0,091 \text{ mg Cu}$

III. Modells substanz + 212,6 μ g Cu:

1. Bestimmung. Extinktion:	0,3266 = 0,245 mg Cu
2. Bestimmung. Extinktion:	0,0669 = 0,058 mg Cu
aufgefundene Gesamtmenge	= 0,303 mg Cu
Leerwert	— 0,092 mg Cu
somit wiedergefundene Kupfermenge	0,211 mg

IV. Modells substanz + 212,6 μ g Cu:

1. Bestimmung. Extinktion:	0,3201 = 0,241 mg Cu
2. Bestimmung. Extinktion:	0,0612 = 0,055 mg Cu
aufgefundene Gesamtmenge	= 0,296 mg Cu
Leerwert	— 0,092 mg Cu
somit wiedergefundene Kupfermenge	0,204 mg

V. Modells substanz + 212,6 μ g Cu:

1. Bestimmung. Extinktion:	0,3332 = 0,250 mg Cu
2. Bestimmung. Extinktion:	0,0598 = 0,054 mg Cu
aufgefundene Gesamtmenge	= 0,304 mg Cu
Leerwert	— 0,092 mg Cu
somit wiedergefundene Kupfermenge	0,212 mg

IV. Meteoritanalysen.

Etwa 0,3 bis 0,4 g Meteorit wurden mit konz. Salzsäure ($D = 1,19$) und Perhydrol in Lösung gebracht und auf dem Wasserbad nach Zusatz von 1 g Ammoniumchlorid zur Trockne eingedampft. Mit dem Rückstand wurde genau so verfahren, wie bei der Bestimmung der Modells substanz angegeben.

Ergebnisse:

I. Analyse. Einwaage: 0,3444 g

1. Bestimmung. Extinktion:	0,1047 = 0,087 mg Cu
2. Bestimmung. Extinktion:	0,0369 = 0,037 mg Cu
Gesamtmenge	= 0,124 mg Cu,

das sind 0,036₀% Cu.

II. Analyse. Einwaage: 0,3950 g

1. Bestimmung. Extinktion:	0,1024 = 0,084 mg Cu
2. Bestimmung. Extinktion:	0,0403 = 0,040 mg Cu
Gesamtmenge	= 0,124 mg Cu,

das sind 0,031₄% Cu.

III. Analyse. Einwaage: 0,3950 g

1. Bestimmung. Extinktion: 0,0992 = 0,083 mg Cu

2. Bestimmung. Extinktion: 0,0403 = 0,040 mg Cu

Gesamtmenge = 0,123 mg Cu,

das sind 0,031₂% Cu.

IV. Analyse. Einwaage: 0,4168 g

1. Bestimmung. Extinktion: 0,1129 = 0,092 mg Cu

2. Bestimmung. Extinktion: 0,0322 = 0,034 mg Cu

Gesamtmenge = 0,126 mg Cu,

das sind 0,030₂% Cu.

V. Analyse. Einwaage: 0,3514 g

1. Bestimmung. Extinktion: 0,1047 = 0,087 mg Cu

2. Bestimmung. Extinktion: 0,0527 = 0,025 mg Cu

Gesamtmenge = 0,112 mg Cu,

das sind 0,031₈% Cu.

Der Mittelwert für den Kupfergehalt des Mount Joy-Meteoriten ist daher: **0,032% Cu.**

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung kleiner Kupfergehalte in Eisenmeteoriten wurde eine geeignete photometrische Methode ausgearbeitet. Sie beruht auf der Abscheidung des Kupfersulfids mit Schwefelwasserstoff aus der mit Natriumacetat und Monochloressigsäure gepufferten Lösung der Chloride. Die Endbestimmung erfolgt dann durch photometrische Messung der mit Chloroform extrahierten grünen Verbindung $[\text{Cu}(\text{Py})_2][\text{SCN}]_2$.

Der Kupfergehalt des Mount Joy-Eisenmeteoriten ergab sich auf diese Weise zu 0,032%.

Summary.

A suitable method for the determination of small copper contents of iron-meteorites has been elaborated. It is based on the precipitation of copper sulfide with hydrogen sulfide from a solution of chlorides buffered with sodium acetate and monochloric acetic acid. The green compound $[\text{Cu}(\text{Py})_2][\text{SCN}]_2$ extracted with chloroform is finally determined by photometric measurement.

By this method the copper contents of the Mount Joy ironmeteorite was found to be 0,032%.

Résumé.

On a élaboré une méthode photométrique convenable pour la détermination de petites quantités de cuivre dans des météorites de fer. La

méthode est basée sur la précipitation du sulfide de cuivre avec l'hydrogène sulfuré dans une dissolution des chlorures tamponnés avec l'acétate de sodium et acide monochlor-acétique. Le dosage se produit par la mesure photométrique de la combinaison verte $[\text{Cu}(\text{Py})_2][\text{SCN}]_2$ extraite à l'aide de chloroforme.

Par cette méthode on trouvait la teneur du météorite de Mount Joy comme 0,032% Cu.

Literatur.

¹ *L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 275; *E. E. Howell*, Amer. J. Sci. (3) **44**, 415 (1892); vgl. auch: *E. Goldberg, A. Uchiyama und H. Brown*, Geochim. Cosmochim. Acta **2**, 16 (1951).

² *E. Merck*, Prüfung der Chemischen Reagenzien auf Reinheit. 5. Aufl. Darmstadt: E. Merck. 1939.

³ *P. Krumholz*, Mikrochem. **20**, 227 (1936); Mikrochim. Acta **1**, 205 (1937).

⁴ Vgl. *C. Mayr*, Z. analyt. Chem. **92**, 166 (1933). (Anwendung dieses Puffers für die Zinksulfidfällung.)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie und dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule (Technical University) Wien.

Zur Tüpfelkolorimetrie.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Herbert Weisz.

(Eingelangt am 20. März 1954.)

Die früher beschriebene Ringofenmethode¹, die die Konzentrierung der in einem Probetropfen enthaltenen Substanzen in einer scharfen Zone ermöglicht, gestattet durch Vergleich eine Schätzung der Konzentration und somit eine semiquantitative Bestimmung der angereicherten Substanzen. Dadurch, daß es möglich ist, mehrere Tropfen aufzubringen und an einer Stelle zu konzentrieren, kann man mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Die entstehende Ringzone ist — unabhängig von der Anzahl der Probetropfen — immer gleich groß. Daher kann man mehrere Kreisringe mit verschiedener Zahl von Probetropfen herstellen, entwickeln und mit einer Testskala vergleichen, wodurch naturgemäß die Fehler, die der Farbvergleich bei der Tüpfelkolorimetrie mit sich bringt, verringert werden. Bisher durchgeführte orientierende Versuche in dieser Richtung verliefen zufriedenstellend. Weitere Arbeiten sollen zeigen, wie weit diese Methode zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden kann. Darüber soll zu gegebener Zeit berichtet werden.

Literatur.

- ¹ H. Weisz, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 140.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

The Society for Analytical Chemistry.

Annual General Meeting of the Society.

The Eightieth Annual General Meeting of the Society was held on Wednesday, March 3rd, 1954, in the Meeting Room of the Royal Society, Burlington House, London, W. 1, with the President, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., in the Chair. The Financial Statement and Report of the Council for the past year were submitted and approved. The membership of the Society was now 1646, an increase of 54 over last year. The Society has held eight Ordinary Meetings during the year, six in London (one organised by the Microchemistry Group), one in Glasgow (organised jointly by the Scottish Section and the Microchemistry Group) and one in Southampton (organised by the Physical Methods Group). In addition a Joint Meeting was held in London with the Royal Institute of Chemistry. Eighteen meetings were held by the Society's Sections and Groups. A Humble Address of congratulations was presented to Her Majesty on the occasion of her Coronation in June, 1953, and this address was graciously received and acknowledged.

The following Officers and Members of Council were elected for the forthcoming year: *President: D. W. Kent-Jones. Past Presidents serving on the Council: Lewis Eynon, G. W. Monier-Williams, J. R. Nicholls and G. Taylor. Vice-Presidents: C. A. Adams, A. J. Amos and T. McLachlan. Honorary Treasurer: J. H. Hamence. Honorary Secretary: K. A. Williams. Other Members of Council: D. C. M. Adamson, A. L. Bacharach, R. C. Chirnside, Miss M. Corner, D. C. Garratt, J. Haslam, C. L. Hinton, H. W. Hodgson, H. M. N. H. Irving, A. G. J. Lipscomb, R. E. Stuckey and C. Whalley. Ex-Officio Members: T. W. Lovett (Chairman of the North of England Section), R. S. Watson (Chairman of the Scottish Section), A. M. Ward (Chairman of the Microchemistry Group), A. A. Smales (Chairman of the Physical Methods Group) and L. J. Harris (Chairman of the Biological Methods Group). Honorary Assistant Secretary: N. L. Allport.*

The Annual General Meeting was followed immediately by the Bernard Dyer Memorial Lecture given by Dr. *E. B. Hughes*, F. R. I. C., and entitled "The Contribution of Public Analysts and Other Analytical Chemists to Public Welfare".

Dr. *Hughes* said that the analyst had chosen a career that necessitated careful and accurate work, requiring the application of any scientifically controllable means of pursuing an enquiry. Analysis was not merely the handmaiden of industry — although it was sometimes regarded as the Cinderella of industry — it was essential both for control and for research.

Much had been learnt about the effects of trace elements on plants, but less was known of the effect of the beneficial trace elements on humans. The use of chemical pesticides led to anxiety about the possible effects of their residues on crops. These problems were even more urgent than the precise specification of known methods of analysis to meet the requirements of standards and limits of contaminants in foods.

Without analysis in the manufacturing industries, rule of thumb would be the only guide, and faulty products and irregular quality would be commonplace instead of rare. The key position occupied by analysts in every industry was worthy of wider recognition. It had been said that when trade became bad, the laboratory staff should be doubled, and the same was true in the present paramount need for expansion of trade. Dr. *Hughes* suggested a Symposium on Analysis in Science and Industry to describe what analysts did rather than how they did it. He emphasised that industry, the Trade Associations, the economists and the Government must be told something of the study and zeal that lay, largely hidden from them, in the analysts' contribution to the prosperity of industry and of the Nation.

Dr. *Hughes* then referred to the work of the public analysts, with whom food chemists had much in common. The first Food and Drugs Act of 1872 was only implemented because there were in practice a few analysts who had the wisdom and foresight to unite to share their knowledge, and they formed in 1875, the Society of Public Analysts. It was common, in referring to the Act of 1872, to relate harrowing stories of openly fraudulent and sometimes harmful adulteration of food in the early 19th century, but even then there were in existence food manufacturing firms whose names were still household words and who were as honourable then as now. Although those days were past, and Public Analysts' work was now more prosaic, it was still essential for the detection of the infringement of standards and regulations.

The manufacturer needed more stringent testing of his raw materials than was required by the Food and Drugs Act. He must not leave anything to chance, and although analysis showed samples to be generally satisfactory, the occasional faulty sample must be looked for.

A markable, effective and just Food and Drugs Act was necessary to protect the public and to guide the responsible manufacturer. The Minister of Food had widely and generously interpreted the requirement in the 1938 Act that he should consult with representative organisations as he thought fit. The new Food and Drugs Amendment Bill appeared to imply much more control, but much could be gained from clearly stated needful and useful Regulations. If methods of analysis were to be prescribed, it was to be hoped that they would be approved and preferably produced by this Society, and that they would be subject to review as circumstances required.

He was glad to pay a tribute to Public Analysts for their co-operation with food chemists. The Public Analysts had relinquished their claim on the name of the Society and had generously accepted the changes necessitated by the many and expanding interests of the Society. In the new Association of Public Analysts it was to be hoped they would find all the professional status and recognition that was their due, but above all it was hoped that they would continue to support this Society and maintain their close scientific contact with the food chemists.

In this age of manufactured food, supplied to countryman and townsman alike, the objective of the food chemist was to ensure that it should be

wholesome, nutritive, attractive and pleasing, and capable of withstanding the exigencies of distribution. Their first duty was to maintain, and if possible to enhance, the reputation of their firm's goods. In this respect the food chemist – one of the "other analytical chemists" – was as much, perhaps more, a contributor to public welfare than was the Public Analyst; more so, because his object was not merely to find evidence of harm or infringement of law or regulation, but definitely to prevent such mischance. To a food chemist a raw material must not only be genuine or pure, it must also have other qualities or characteristics of importance in its intended use. Constant application of analysis and microbiological examination, detailed specification of the care required in manufacturing processes, advice on packing, and tests and inspections to verify the observance of these specifications, was essential.

During such intensive examination, data that would not come to light in casual inspection become available. The care that a food manufacturer took to avoid contamination he naturally required also of the suppliers of the raw materials, and in this alone there was a public benefit.

In recent years the food chemist had been called the Food Technologist. This should indicate one whose postgraduate training had been concerned with food and food manufacture, and in the speaker's opinion the analyst, suitably experienced, was the ideal food technologist. However, he should not be restricted to the laboratory bench: he should know something of the functioning of the industrial plant and, when he had special knowledge, he should consult and work with the engineer, designer and architect.

The Ethics of the chemist in the food industry must be referred to. It had been suggested that the food manufacturer, for convenience and for profit, made use of "chemicals", guided by his food technologists, to the consequent detriment of the consumer. Much had been published to show how far this was from the truth. In fact, a joint request had been made by this Society and the Food Group of the Society of Chemical Industry to the Ministry of Food to review the Preservative Regulations, and a Committee had been formed with terms of reference including not only preservatives but also other chemical additives. It was to be hoped that an unsatisfactory aspect of this subject, the variation between countries as to what was suitable and the amount permitted, would one day be put right by international co-operation.

At the conclusion of the Meeting, the President presented the Bernard Dyer Memorial Medal to Dr. *E. B. Hughes*.

The Meeting was followed by an informal Dinner, at the Trocadero Restaurant, at which the guests of honour were Dr. *E. B. Hughes*, F. R. I. C. and Mrs. *Hughes*, and Professor *Sir Charles Dodds*, M. V. O., D. Sc., Ph. D., M. D., F. R. C. P., F. R. I. C., F. R. S. E., F. R. S. and *Lady Dodds*.

Ordinary Meeting of the Polarographic Discussion Panel.

An Ordinary Meeting of the Polarographic Discussion Panel of the Physical Methods Group was held on Wednesday, December 9th, 1953, at the Sir John Cass College, Jewry Street, London, E. C. 3.

The following papers were presented and discussed:

"*Studies with the Rotating Platinum Cathode*", by *D. J. Ferrett*, B. A.

A description was given of the application of the rotating platinum cathode to the estimation of metal ions and oxygen at low concentrations under automatic recording conditions.

The rotation of the electrode increases the sensitivity of this instrument at least 20-fold over that of the dropping mercury electrode. Careful control of rotation speed is essential, however, and a negative feed-back circuit was needed to ensure constancy in speed.

With a systematic cleaning procedure of the electrode, the use of a platinum anode and other procedures which we have found to be essential, it is possible to obtain reproducible results for Cu^{++} , Au^+ , Ag^+ , Hg_2^{++} , Cd^{++} , In^{+++} , Pb^{++} and Tl^+ . Concentrations of 10^{-6} M can be measured with ease and accuracy. The smoothness of the current-voltage plots enables the method to be applied to differential techniques.

"The Polarographic Determination of Indium in Zinc and Zinc-Base Alloys", by G. F. Reynolds, B. Sc., A. R. I. C., and H. I. Shalgosky.

Procedures were described for the determination of indium in zinc and in various types of zinc alloys. In all cases the sample is dissolved in hydrochloric acid and any copper present is filtered off. In the absence of lead, polarography for indium may be carried out directly on this solution after the addition of iodide. If aluminium is absent the indium is separated by stirring the solution with an excess of carbonate-free zinc oxide on which the indium collects. This is then filtered off, dissolved in hydrochloric acid and polarographed. In all other cases the aluminium and indium are precipitated from the solution as hydroxides, redissolved in acid and reprecipitated. The precipitate is then dissolved in hydrochloric acid and polarographed for indium. All these methods provide complete elimination of the interference of cadmium.

Radioactive indium has been used to prove the efficiency of the separations, which enable microgram amounts of indium to be determined.

Annual General Meeting of the Biological Methods Group.

The Ninth Annual General Meeting of the Biological Methods Group was held in the Anatomy Lecture Theatre, University College, London W. C. 1, at 4.30 p. m. on December 11th, 1953. The following were elected Officers of the Group for the ensuing year:

Chairman: Dr. L. J. Harris, F. R. I. C.

Vice-Chairman: Mr. K. L. Smith.

Hon. Secretary & Treasurer: Mr. S. A. Price, B. Sc., Walton Oaks Experimental Stn., Vitamins Ltd., Dorking Road, Tadworth, Surrey.

During the afternoon preceding the Annual General Meeting and the evening following the Meeting, an Ordinary Meeting of the Group was held jointly with the Pharmaceutical Society on "*The Assay and Detection of Pyrogens*". About 200 members and visitors were present.

The Afternoon Session was introduced by the Chairman, Professor J. P. Todd, and the following papers were presented and discussed:

"The Occurrence and Importance of Pyrogens", by T. D. Whittet, B. Sc., Ph. C., D. B. A., A. R. I. C.

The occurrence of pyrogens in water supplies and in drugs was discussed, the need for freedom from pyrogens of large-volume intravenous solutions emphasised and the possibility of serious contamination of certain drugs reviewed. These factors were illustrated by reference to the tests for pyrogens of the various pharmacopoeias. Sources of possible pyrogenic contamination

in the preparation of intravenous injections were pointed out and the dangerous consequences of the injection of contaminated solutions stressed. The methods of eliminating pyrogens were briefly outlined and the need for control discussed. Some suggestions were made to simplify the preparation of apyrogenic solutions in hospitals.

"Routine Pyrogen Testing", by K. L. Smith, M. P. S.

The control of preparations from large scale manufacture by applying official tests for freedom from pyrogens was considered, and the manipulative procedures involved in such control discussed.

"The Leucocyte Response in the Rabbit to the Pyrogen from Proteus vulgaris. Part I. Mononuclear and Temperature Responses", by M. Dawson, Ph. C., and J. P. Todd, Ph. D., Ph. C., F. R. I. C.

The paper described experimental work. Rabbit leucocyte response to a freeze-dried pyrogen from *P. vulgaris* has been investigated and differential counts carried out. The relative percentage of small lymphocytes fell, the maximum fall occurring about three hours after injection. The fall has been expressed as a percentage of the initial level. At the high dose level injected the small lymphocyte percentage fall had a coefficient of variation of 20 per cent and the temperature rise a coefficient of 39 per cent. At the two lower dose levels the responses were of equal variability. The small lymphocyte response remained quantitative over the three doses but the temperature response failed to distinguish between the middle and high doses.

"Rabbit Responses to Human Threshold Doses of a Bacterial Pyrogen", by J. G. Dare, Ph. D., Ph. C.

The paper described experimental work. The minimal effective dose of a pyrogen prepared from *P. vulgaris* has been determined for a large group of healthy young adults. The rabbit's dose/temperature-response curves, to the same preparation, in several different experimental circumstances have also been determined. These curves are from rabbits previously untreated and from rabbits in which tolerance to pyrogens has been developed, and in each case both of the experimental techniques previously described [Dare, J. Pharm. Pharmacol. 5, 528 (1953)] were used.

The expectations of correctly detecting the presence of the pyrogen by the pharmacopoeial test, in these various circumstances, at various doses within the minimal effective dose range in man, have been calculated by the method previously described [Dare, *ibid.* 5, 898 (1953)].

"Standards of Pyrogenic Activity", by W. L. M. Perry, M. D.

The paper described experimental work. The purposes of providing reference standards of pyrogenic activity are: 1. the control of preparations intended to produce hyperthermia in man; 2. the control of pyrogenic contamination of other biological products intended for parental use in man; 3. the furtherance of research on the nature and action of pyrogens. The World Health Organisation is studying the possibility of providing an International Reference Preparation of Pyrogen for these purposes. Attention was drawn to some of the difficulties of making and using such a preparation, e. g., (a) variety of type and source of pyrogen; (b) varying sensitivity of animals; (c) dosage-response relationships; (d) anti-genicity; (e) mode of action.

Annual General Meeting of the North of England Section.

The Twenty-ninth Annual General Meeting of the North of England Section was held at 2.15 p. m. on Saturday, January 30th, 1954, at the Engineers' Club, Albert Square, Manchester. The Chairman, Mr. *T. W. Lovett*, F. R. I. C., presided.

The following were elected Officers of the Section for the ensuing year:

Chairman: Mr. *T. W. Lovett*, F. R. I. C.

Vice-Chairman: Mr. *J. R. Walmsley*, A. M. C. T., F. R. I. C., Ph. C.

Hon. Secretary & Treasurer: Mr. *Arnold Lees*, F. R. I. C., 87 Marshside Road, Southport, Lanes.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting at which the President, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., gave an address on "The Society for Analytical Chemistry".

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group.

The Forty-third Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Tuesday, February 9th, 1954, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London W. 1. The Chair was taken by Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C., and about 55 members and visitors were present.

The following papers on "*Coulometric Analysis*" were presented and discussed:

"*The Principles of Coulometric Analysis*", by *E. Bishop*, B. Sc., A. R. T. C., A. R. I. C.

Faraday's classical laws relate quantity of electricity to quantity of ion discharged at an electrode in an electrolytic process. Instead of weighing the amount of substance produced at an electrode, the weight can be calculated from the amount of electricity (ampere-seconds or coulombs) passed and the chemical equivalent of the substance, provided the process proceeds with 100 per cent efficiency. On this basis are founded the coulometric methods of analysis in which the number of coulombs required for a reaction is measured. These methods may be direct, when the test material is plated out on or anodically stripped from an electrode, or oxidised or reduced in solution; or indirect, when an intermediate material, such as bromine or ferrous ion, is generated at the electrodes and used to produce a chemical reaction. The first type usually employs constant voltage and the second constant current electrolysis.

Instead, therefore, of adding a standard solution of acid, base, oxidising, reducing or precipitating agent from a burette, as in volumetric titrations, the reagent is generated electrolytically and the amount measured electrically in coulometric titrations. Since the quantity of electricity corresponding to 10^{-12} equivalent can be readily measured, the method has a high sensitivity. The principles on which the various methods of electrolysis, reaction and detection of endpoint are based are reviewed, and the status of the method examined.

"*An Automatic Coulometric Titrimeter*", by *N. Bett*, B. Sc., *G. Morris*, Ph. D., F. Inst. P., and *W. Nock*, M. A., Grad. I. E. E.

Coulometric titrimetry using external generation of the titrant was examined by manual methods and the experimental error was shown to be

of the order of 0.1 per cent for titrations of 25 ml of N/100 acid or alkali. To enable N/10 solutions to be tested, a modified form of electrolysis cell and a specially stabilized current supply were devised.

Since in coulometric analysis an electric current rather than a flow of solution has to be controlled, this method is particularly suitable for automatic operation. An automatic titrimeter based on this current supply and an electrically operated stop watch was constructed; this was found to titrate 25 ml of N/10 acid or alkali in $4\frac{1}{2}$ mins. with a standard deviation less than 0.2 per cent.

It was found that the electrolysis cell was insufficiently reliable for routine use, and an improved form employing glass sinters as diaphragms was constructed.

The availability at this point of an instrument capable of recording quantity of electricity by integration removed the need for accurate stabilization of the electrolysis current, and allowed for use of a twospeed approach to the end point.

Details of the final form of automatic titrimeter were given.

Titration involving the generation of iodine were also described and reference was made to some other coulometric processes which are feasible. Some recent developments of the coulometric apparatus were given in an appendix, in particular an automatic burette was described.

"Some Apparatus and Techniques for Semi Micro Coulometric Analysis", by G. Packman, M. Sc., A. R. I. C.

Several types of coulometer, gas, silver and iodine, were investigated for use in work on a milligram scale, and it was concluded that the last was the most satisfactory. The necessary experimental conditions were worked out. An electrolytic cell of 2.5 ml capacity and an indicator electrode system were designed, suitable for both controlled potential and constant current operation.

A procedure was devised to meet a special case where it was necessary to reduce an element before coulometrically oxidising it, and to carry out both operations with the same cell and electrodes. Difficulties arose which do not appear in more usual methods where the sample, already in the lower oxidation state, can be added to a suitable medium (which has been pre-adjusted to end-point conditions) and then oxidised. A combination of controlled potential reduction and constant current oxidation was found satisfactory, and the performance was checked over the range 5–50 micro-equivalents, ferrous ion being used in the first instance as a substitute.

Permission to present this paper was given by the Chief Scientist, Ministry of Supply.

Meetings of the North of England Section and the Scottish Section.

A Lecture on "*Principles of Chromatography*" was given by Dr. R. L. M. Synge, F. R. I. C., F. R. S. at the following meetings of the Society:

Ordinary Meeting of the North of England Section at 2 p. m. on Saturday, November 28th, 1953, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool. The Chairman, Mr. T. W. Lovett, F. R. I. C., presided over an attendance of about 100.

Joint Meeting of the Scottish Section with the Stirlingshire Sections of the Royal Institute of Chemistry and the Society of Chemical Industry at 7.30 p. m. on Wednesday, December 16th, 1953, at the Lea Park Restaurant, Callendar Road, Falkirk. About 60 members and visitors were present.

Dr. *Synge* defined chromatography as a method for separating substances by percolation of fluids through porous and powdered media and explained the counter-current nature of the chromatographic process. He described three types of chromatographic operating procedures, elution development, frontal analysis and displacement development. Four different types of equilibria were considered: gas-liquid, gas-solid, liquid-liquid and liquid-solid. In the last of these came the applications of ion-exchange resins. He emphasised the use of proper detection methods and gave examples. Finally he described the difficulties with molecules of molecular weight greater than 500, and mentioned his latest work on the separation of large molecules on collodion membranes.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group.

The Forty-fourth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p.m. on Tuesday, March 9th, 1954, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1.

The Chair was taken by Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C., and the following papers on "*Differential Refractometry*" were presented and discussed:

"*Differential Refractometers: Theory and Construction*", by *G. H. F. Seiflow*, M. A., A. Inst. P.

The theory of the operation of differential refractometers was outlined. The general construction of both visual and photoelectric refractometers was described and a more detailed description of a Recording Refractometer designed by the author was given.

"*An Application of Differential Refractometry*", by *R. Hill*, B. Sc., A. R. I. C.

Differential refractometry has been applied to the determination of the purity of organic compounds with particular reference to gamma benzene hexachloride ("lindane"). The method involves comparison of the refractive index of a saturated solution of pure standard with that of a solution made from the sample in such a way that all the components are dissolved except a small amount of the major component. The difference in refractive index between the two solutions can be an accurate measure of the impurity content of the sample.

The technique is based on the one outlined by *Hughes* and *Young* (Nature 1949) but uses refractive index in place of vapour pressure as the measured physical property.

"*Interferometric Refractometry: a Survey of the Methods*", by *H. G. Kuhn*, M. A., D. Phil.

Two types of instruments are used for the measurement of refractive indices by interference. The Jamin Refractometer is based on interference alone and uses an extended source, while the Rayleigh Refractometer is essentially a diffraction grating using a slit source. The latter type of instrument suffers from an extreme smallness of the fringe spacing; this makes the use of a fiduciary fringe system necessary, instead of a cross-wire, which complicates the design. The thick, accurately worked glass plates of the conventional Jamin Refractometer give rise to difficulties which can easily be avoided if pairs of thin plates, with spacers, are used instead.

Limitations of interferometric methods employing compensators and white light fringes were discussed.

The wide range of applications of interferometric refractometry to problems of chemical analysis of gases and liquids is stressed. It appears that the method is strangely neglected in this country; this fact may be due to the lack of sufficiently simple and robust instrument in the home market.

"The Use of a Rayleigh Interferometer for Estimating Trichloroethylene", by R. E. Jahn, M. A.

A Rayleigh type gas interferometer was used to analyse mixtures of 0 to 3 per cent trichloroethylene vapour in air by volume. It enabled continuous analyses of the trichloroethylene-air mixtures to be made with about 1 minute intervals between readings.

Four methods of calibration were used. The first utilised existing experimental data on the refractive index of trichloroethylene-air mixtures in conjunction with an experimentally found optical constant of the interferometer. The second consisted of a direct calibration against chemical analyses. The third involved experimental calibration against gas mixtures prepared in a 6-litre vessel. The fourth was similar to the third method, except that the gas mixtures were produced by injecting liquid trichloroethylene at a known rate into an air stream of measured flow rate.

Corrections were made, where necessary, for atmospheric pressure and temperature changes, non-linearity of the relation between scale readings and change of refractivity and dispersion effects. For trichloroethylene-air mixture containing about 0.5 per cent of trichloroethylene by volume, the accuracy of analysis using the interferometer was within ± 2 per cent, so that a change in concentration of 100 p. p. m. could be measured. The limit of accuracy was dependent on the calibration, since the instrument could always be adjusted more accurately.

Ordinary Meeting of the Scottish Section.

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Thursday, March 11th, 1954, in the George Hotel, George Street, Edinburgh 2, when a lecture on: "*Applications of Infra-red Spectroscopy*" was given by H. A. Willis, B. Sc.

The Infra-red spectrum of a pure substance is unique, but the spectra of chemically similar substances are related, since structural groups give rise to characteristic absorption bands.

The principal of the infra-red spectrometer was described, with particular reference to modern recording instruments. Methods of sample preparation were described.

The absorption spectrum provides a rapid method for characterising and identifying organic substances and simple mixtures. Quantitative analysis of mixtures may be performed in some cases. Examples of these applications were given.

Joint Meeting of the Scottish Section with the Aberdeen and District Sections of the Chemical Society, the Royal Institute of Chemistry and the Society of Chemical Industry.

A Joint Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry with the Aberdeen and District Sections of the Chemical Society, the Royal Institute of Chemistry and the Society of Chemical Industry was

held at 7.30 p. m. on Thursday, April 1st, 1954, in Robert Gordon's Technical College, Aberdeen. The Chair was taken by Professor *R. M. Barrer*.

A Lecture entitled "Some Applications of the Newer Techniques in Analytical Chemistry" was given by Dr. *J. R. Nicholls*, C. B. E., F. R. I. C. (Government Laboratory, London).

The classical techniques of analytical chemistry are primarily designed for the separation of the material to be determined in a form capable of measurement either gravimetrically or volumetrically. This involves the application of chemical principles to remove interfering substances and to separate the material in a physical state such that a desired measurement of weight or volume can be made. The newer techniques are concerned with separations effected by the application of recently developed chemical principles or by the employment of physical processes, and the final determination may involve the measurement of any physical property.

There are few new chemical principles which have been applied in such a way as to warrant description as new techniques; but physical operations have been so widely developed of recent years that there is danger of them being regarded as tools of the skilled technician rather than part of the equipment of an analyst. The modern analytical chemist finds it essential to be familiar with at least some of them as by their means he is able to acquire information unobtainable by classical methods. Such techniques are not in place of, but complementary and supplementary to, classical ones. They are all specialised tools and as such have their limitations; but the fully qualified craftsman must have them in his tool-chest so that they can be used either singly or in combination to obtain the maximum information and the best results.

Examples were given of some of the newer techniques, and reference was made to the use of statistics and to the employment of approximate and simplified methods. Some applications of several of these techniques in medical chemistry, clinical analysis, plastics analysis and forensic work were described.

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society, organised by the Biological Methods Group, was held at 2.30 p. m. on Wednesday, April 7th, 1954, at the Wellcome Research Institution, Euston Road, London N. W. 1. Professor *J. H. Burn*, M. A., F. R. S., was in the Chair.

The meeting took the form of a Symposium on "*The Comparison of Chemical and Biological Estimation of Drugs in Quantitative Pharmacology*" which dealt with the estimation of digitalis preparations, vitamin D and adrenaline by both chemical and biological methods.

After the Chairman's introduction, the following papers were presented:

"*Digitalis: Chemical Methods*", by *J. M. Rowson*, Ph. D., M. Sc., Ph. C., F. L. S.

A critical review was presented of the methods employed for the chemical evaluation of the leaves of those *Digitalis* species used in medicine. Colorimetric estimations of total glycosides, based upon reactions with either the aglycone or the sugar portions of the molecule, were compared with the results obtained by biological assay of different leaf samples.

The enzymic degradation of the complex of glycosides, and its influence upon extraction studies were considered in relation to the estimation of the individual glycosides shown to be present by chromatographic and other methods.

"Digitalis: Biological Methods", by G. A. Stewart, B. Sc.

The official methods for assaying digitalis preparations depend on the cardiotoxic responses obtained after slow intravenous perfusion of the drugs into the guinea-pig, cat, or pigeon, or on the cardiotoxic responses obtained after injection of the materials into the ventral lymph sac of the frog.

This paper, after outlining the above methods presents an analysis of the data obtained from a large number of assays from April 1947 to December 1953, using the guinea-pig method.

Two samples of digitalis purpurea, and one sample of digitalis lanata, after extraction by the two methods given in the B. P. 1953, were assayed by the guinea-pig and pigeon perfusion methods using different anaesthetics. The various potencies obtained for each sample were discussed. Results of assays of a number of commercial preparations were also presented.

Finally, reference was made to the methods of assay which attempt to assess the cardiotonic activity of a glycoside. The possible relationship between the cardiotonic and cardiotoxic activities were discussed in the light of clinical findings.

"Vitamin D: Chemical Methods", by J. Green, Ph. D., A. R. I. C.

The nature of the difficulties connected with the chemical analysis of vitamin D in various materials was discussed. The need for eliminating relatively large quantities of interfering substances that accompany vitamin D, together with the minute amounts of the latter that must be estimated, presents a most exacting analytical problem.

A critical review of the methods that have been proposed for vitamin D analysis was given, and the present status of the chemical assay in relation to the biological assay was discussed. Indications for future lines of study were presented.

"Vitamin D: Biological Methods", by M. E. Coates, Ph. D., F. P. S.

Deficiency of vitamin D in animals results in suboptimal growth, reduced absorption of Ca from the gut and defective deposition of Ca and P in bone, accompanied by an increase in the alkaline phosphatase content of the blood plasma. Methods for the biological determination of vitamin D have been devised using each of these effects as criteria of response. A micro-biological assay has also been proposed based on the reversal by vitamin D of the bacteriostatic effects of long-chain unsaturated fatty acids. The different methods were reviewed with particular reference to their accuracy and convenience.

"Chemical and Biological Methods for the Estimation of Adrenaline and Nor-adrenaline", by G. B. West, Ph. D., B. Pharm., Ph. C.

Methods for the estimation of adrenaline and noradrenaline in simple solution, in extracts of tissues, and in body fluids, were described. Some of the routine chemical, physical and pharmacological tests were reviewed, including the fluorescence reactions by which concentrations of the amines as low as those present in blood (10^{-9}) may be determined. Stress was laid on the use of paper or column chromatography for the initial separation of the amines since both usually occur together in tissues. In this manner, the specificity of the assay methods is increased. At the present time, the estimation of the amount of one amine in the presence of a large excess of the other is still difficult.

"Routine Methods used in the Quantitative Estimation of Adrenaline", by G. F. Somers, Ph. D., Ph. C.

While numerous methods are available for the estimation of adrenaline, few are suitable for routine assays. Important factors in routine assay procedures are the design of the assay, the precision of the results obtained and the cost in time and labour involved. The method used should be specific and the design of the experiment should provide evidence that the actions of the preparation under test and of the standard preparation do not differ. Methods based on the vasopressor action of adrenaline in the cat or dog are to be preferred. The spinal cat is most frequently used in this country, but the hexamethonium treated cat provides a useful alternative. A method of assay using the hexamethonium treated cat was described and its accuracy compared with other methods of assay.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group.

The Forty-fifth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p.m. on Tuesday, April 6th, 1954, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London W. 1. Mr. A. A. Smales, B. Sc., F. R. I. C., was in the Chair.

The subject of the meeting was *"Mass Spectrometry"* and the following papers were presented and discussed:

"The Mass Spectrometer as an Analytical Tool", by G. P. Barnard, B. Sc., Ph. D., F. Inst. P., A. M. I. E. E.

A brief description of some modern instruments, techniques in operation and analytical procedures was given. Some examples of quantitative organic and inorganic analysis were considered. In respect of accuracy and speed in these analytical applications, mass spectrometry is shown to compare favourably with other physical methods of analysis. The use of the isotope dilution method for trace element determinations in solids was described. The paper concluded with some comment on other uses of the mass spectrometer for impurity determinations.

"Some Applications of the Mass Spectrometer to Studies of Chemical Reaction", by R. I. Reed, Ph. D., A. R. I. C.

The mass spectrometer has many applications to chemical problems, and without its use much information would be unobtainable, or at best deduced by inference, by other means. Three such uses of mass spectrography, in studies of chemical reactions, were described.

1. The identification and estimation of small quantities of material, although limited to compounds of a suitable volatility, is of considerable assistance in the particular problem of the examination of by-products from chemical reactions. The recognition of these might otherwise require the use of large scale experiments, which is not always desirable, nor in the case of isotopic "tracer" experiments practicable.

2. The determination of the abundance of stable "tracer" elements in reaction systems, where the use of stable isotopes is convenient (carbon-13), or essential, as with nitrogen which is used in studies of metabolic processes as well as investigations into reaction mechanisms.

3. Mass spectrometry may also be used as a substitute for alternative methods of isotopic analysis where, while not so convenient as the customary methods, its application becomes essential by reason of the small quantities available for examination. In particular such studies include the determination

of the deuterium content of a limited class of aromatic organic acids by assay of not more than 2-mg samples. Attempts to minimise some of the difficulties inherent in this method were described.

"Quantitative Analysis of Mixtures of Organic Compounds by Mass Spectrometry", Dr. F. Hageman.

Symposium on "Microchemistry and Microchemical Instrumentation".

September 17, 1954, at Convention Hall, Philadelphia, Pa.

A Symposium on Microchemistry and Microchemical Techniques will be held on September 17, 1954 in connection with the I. S. A. First International Instrument Exposition, at Convention Hall in Philadelphia. The purpose of the Symposium is to show that Microchemistry has now come of age and supplies a useful and much needed technique. Historical development and newest progress in various phases will be presented with emphasis on instrumentation. The Symposium should serve as a review of past and present accomplishments as well as an idea of what may be expected in the future.

Program:

- 9:30 a.m. Opening of Symposium and introductory remarks by Chairman, *H. K. Alber*, Arthur H. Thomas Co., Phila., Pa.
 - 10:00 a.m. Lecture of Honorary Chairman of Symposium, *A. A. Benedetti-Pichler*, Queens College, Flushing N. Y., "Microchemical Techniques".
 - 10:50 a.m. Discussion and introduction of next speaker.
 - 11:00 a.m. *Al Steyermark*, Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, "Quantitative Organic Microanalysis".
 - 11:50 a.m. Discussion and lunch recess.
 - 2:00 p.m. Introductory Remarks and next lecture.
 - 2:10 p.m. *John Mitchell, Jr.*, E. I. DuPont Co., Experiment Station, Wilmington, Delaware, "Physico-Chemical Methods in Microanalysis".
 - 2:50 p.m. Discussion and introduction to next lecture.
 - 3:00 p.m. *Harry Levin*, Texas Oil Co., Beacon, N. Y., "Microanalysis in the Petroleum Industry".
 - 3:50 p.m. Discussion and introduction to next lecture.
 - 4:00 p.m. *Walter C. McCrone*, Armour Research Foundation, Chicago, Ill., "Chemical Microscopy (Fusion Methods)".
 - 4:50 p.m. Discussion and showing of moving pictures depicting microchemical techniques (details to be announced later).
- Committee for above Symposium consists of:
- Arthur H. Hale* representing the Affiliated Analytical Group, Delaware Section, A. C. S.
 - Jos. Alicino* representing the Metropolitan Microchemical Society, N. Y.
 - Wm. C. Ellenbogen* representing the Analytical and Microchemical Group, Philadelphia Section, A. C. S.
 - Richard Zahner* representing the South Jersey Section, A. C. S.
 - Herbert K. Alber*, Chairman.

Members of the sponsoring Groups or Sections may obtain free pre-registration tickets by contacting their representatives on the Committee.

Internationale Union für Kristallographie.

3. Generalversammlung und internationaler Kongress.

Paris, 21. bis 30. Juli 1954.

Generalsekretär des Kongresses: *A. J. Rose*, 1, rue Victor Cousin, Paris. 5.

Vorläufiges Programm:

Mittwoch 21. Juli: 10 Uhr Eröffnungssitzung.

Vom 21. bis 24. Juli und 26. bis 28. Juli: Kongress-Sitzungen.

29. Juli: Symposium „Der Mechanismus von Phasenübergängen in Kristallen“.

30. Juli: Symposium „Festlegung und Funktion der Wasserstoffatome“.

Exkursionen:

24. und 25. Juli: Exkursion zu den Loire-Schlössern, eventuell Paris und Umgebung.

2. bis 5. August: Exkursion nach der Dordogne; Besuch eines Wolframbergbaues und eines Quarzbruches, ferner der prähistorischen Grotte von Lascaux, der prähistorischen Station von Eyzies usw.

31. Juli bis 7. August: Exkursion nach Zentral- und Südfrankreich: Besuch von Wolfram-, Pyrit-, Blei-, Zink- und Goldbergwerken, des „Cirque de Navacelles“ usw.

Detailprogramme erhältlich durch *F. Machatschki*, Mineralog. Institut der Universität Wien.

Groupement belge de microchimistes.

Réunion de consultation concernant

a) La création d'un groupement belge de microchimistes.

b) La création d'une commission de techniques microchimiques.

A l'initiative du laboratoire de microanalyse de la S. A. Gevaert Photo-Producten, une réunion s'est tenue le 17 mars 1954 à Bruxelles au siège de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique. Un grand nombre de laboratoires industriels et officiels belges étaient favorables aux six points de l'ordre du jour faisant l'objet de cette réunion:

1. Nécessité de créer une commission belge affiliée à la Commission Internationale des Techniques Microchimiques.
2. Situation actuelle 1^o de la commission internationale.
2^o de la microchimie en Belgique.
3. Création d'une commission belge et adhésion éventuelle des intéressés à cette commission.
4. Création d'un comité restreint — Siège du Secrétariat.
5. Pouvoir de ce comité restreint — Desiderata de tous les membres.
6. Proposition de discuter ces points au Symposium de Chimie analytique à Birmingham et au Congrès de Chimie Industrielle à Bruxelles avec des personnalités de la Commission internationale de Méthodes Microchimiques.

L'unanimité sur les deux points inscrits ici en tête est acquise et une ébauche de plan de travail est fixée. L'ordre du jour a été approuvé.

Le rapport de la séance a été envoyé à toutes les personnalités ayant été consultées avant cette réunion.

Une publication plus ample présentée dans une revue chimique belge, vulgarisera les idées sur la microchimie en Belgique.

Buchbesprechungen.

Adaptation in Micro-Organisms. Third Symposium of the Society for General Microbiology Held at the Royal Institution, London, April 1953. Herausgegeben von *E. F. Gale* und *R. Davies*. X, 335 S. Cambridge: University Press. 1953. Geb. 30s.

Der in Buchform erschienene Bericht über das im April 1953 in London abgehaltene Symposium der „Society for General Microbiology“ enthält 15 Vorträge maßgeblicher internationaler Autoritäten über das Verhalten der Bakterien, Bakteriophagen, Hefen und Protozoen unter geänderten Milieubedingungen. Im Vordergrund der Erörterungen steht das sehr aktuelle Problem, wie es Mikroorganismen möglich wird, gegen bestimmte Pharmaka, insbesondere gegen Antibiotika resistent zu werden. Ein besonderer Vorzug des Buches ist in der Wiedergabe der zum Teil recht ausführlichen Diskussionen und der anschaulichen Bilder und graphischen Darstellungen zu sehen, wodurch dem Leser ein noch besserer Überblick über die einzelnen Themen ermöglicht wird.

W. Stöckl-Wien.

Ludwig Kofler† und *Adelheid Kofler*: **Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische.** Unter Mitarbeit von *Maria Brandstätter*. 3., erweiterte Aufl. Mit 247 Abb., XI, 608 S. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1954. Gln. S 230,—.

En 1948 paraissait un ouvrage des mêmes auteurs, portant pour titre „Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische“. Cet ouvrage, fruit de vingt années de recherches persévérantes, ouvrait à l'investigation, des domaines nouveaux, tant pratiques que théoriques en ce qui concerne l'identification des substances organiques pures que pour l'analyse qualitative et quantitative de mélanges.

Les techniques recommandées étaient éprouvées et participaient des qualités des techniques microchimiques: rapidité, accroissement du pouvoir de pénétration, emploi de quantité réduite de matière. Les deux constantes physiques utilisées par les auteurs sont la température de fusion et l'indice de réfraction. La première — et c'est ce qui constitue l'innovation permettant d'approfondir les observations — se fait en lumière polarisée, sous le microscope à platine chauffante. C'est ainsi que la première fusion devient non plus seulement un moyen de repérage d'impureté, mais un moyen d'identification spécifique des partenaires. Le livre actuel rend compte des résultats obtenus en six ans par l'application de ces méthodes, par les auteurs et des chimistes des grandes firmes industrielles Suisses, Autrichiennes et Allemandes.

Cette collaboration a permis aux auteurs de perfectionner leurs outils de travail. La platine chauffante du microscope a été conçue pour des travaux à température plus basse et plus élevée que dans les besoins courants. Les

expériences peuvent avoir lieu dès lors entre des températures s'étendant de -55° jusqu'à 750° .

Cet appareillage a été complété par une sorte de plaque chauffante électrique à gradient thermique: le Bloc chauffant, utilisable seul, mais aussi facilitant le travail au microscope. Cet instrument est conçu pour le travail jusque au delà de 400° .

L'ouvrage comporte 270 pages de nouveaux développements aux techniques déjà décrites. Le côté théorique aussi bien que pratique a été approfondi, une bibliographie abondante clôture chaque chapitre.

Les auteurs donnent seize manipulations type, décrites en détail, faciles à réaliser et couvrant les cas les plus fréquemment rencontrés dans l'identification ou le dosage des substances organiques lorsque l'on fait usage de ces techniques.

L'ouvrage se termine par 234 pages de Tableaux d'identification relatifs à 1200 substances rangées dans un ordre de température de fusion croissant. Chacune est repertoriée selon son nom scientifique et son nom vulgaire; sa température de fusion, celle de deux de ses eutectiques, son indice de réfraction à la fusion et enfin des observations sur son comportement à la fusion (polymorphie, hydratation, formes des cristaux, température de décomposition etc.) sont donnés. Pour chacune la formule développée est donnée quand c'est possible.

Cette liste constitue à elle seule un monument et un outil de travail inestimable, d'autant plus que les données qui y sont inscrites ont été vérifiées par toute une équipe de chimistes.

La présentation du livre est faite sur très beau papier, il est écrit en très beau caractère, la mise en page est claire, ce qui rend sa lecture facile.

Ce livre constitue une information complète et nouvelle sur un chapitre très important de la microchimie.

A. Lacourt-Bruxelles.

Edgar Lederer and Michael Lederer: Chromatography. A Review of Principles and Applications. 88 figures, 124 tableaux, XVIII, 460 pages. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1953. Dfl. 32,—, 60s., DM 38,—.

Au rythme accéléré où paraissent les travaux de chromatographie, les monographies de synthèse comme celle de Lederer sont très utiles. Ce travail comporte 67 pages de références bibliographiques relevées dans la littérature jusqu'en juillet 1952 et un addenda comportant les références relevées jusqu'en mai 1953. L'index alphabétique par nom d'auteur et par sujet rend l'ouvrage très facile à consulter. Après avoir présenté la matière sous la forme de chromatographie d'adsorption, d'échange et de partage et envisagé dans chaque cas, la théorie, les appareils, les supports, les solvants et éventuellement les dosages, les auteurs font une révision détaillée de ce qui a été fait en organique sur les principales fonctions — et en inorganique sur les principaux cations et anions. La chromatographie sur papier est traitée dans tous ses détails, aussi bien qualitativement que quantitativement, et dans ce chapitre sont exposées les séparations des isotopes. Une large place est réservée aux préparations industrielles des produits par chromatographie. On trouvera dans ce livre toute information relative à l'application de la chromatographie aux domaines étudiés jusqu'à présent, et de ce fait, le chercheur, en le consultant y gagnera beaucoup de temps et y apprendra énormément. Du point de vue humain, il faut exprimer sa reconnaissance à ces auteurs d'avoir communiqué le fruit de nombreuses années de travail, pour permettre à tous de s'en servir.

A. Lacourt-Bruxelles.

W. Prodinger: **Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.** 3., völlig umgearb. u. verm. Aufl. (Die chemische Analyse, Bd. 37.) Mit 3 Abb. u. 9 Tab. XV, 232 S. Stuttgart: F. Enke. 1954. DM 32,—, Gl. DM 34,—.

Das nun in der 3. Auflage vorliegende Buch hat eine gründliche Überarbeitung erfahren. Durch Vermehrung des speziellen Teiles sowie durch Aufnahme zahlreicher neuer Fällungsmittel, die sich in der chemischen Analyse bewährt haben, wurde eine zeitgemäße Zusammenfassung erreicht. Die gründliche Beschreibung der Reagenzien mit Reinheitsprüfung und charakteristischen Daten sowie die genauen Arbeitsvorschriften für Makro- und Mikroanalyse werden nur in besonderen Fällen eine Heranziehung der Originalliteratur erforderlich machen. Anerkennend sei erwähnt, daß die in neuester Zeit so wichtigen „seltenen Elemente“ voll berücksichtigt wurden und daß die sehr zahlreichen Literaturhinweise bis in das Jahr 1953 reichen. Eine starke persönliche Note erhält das Buch durch die Wiedergabe zahlreicher unveröffentlichter Beobachtungen sowie durch Anwendungsbeispiele aus der Industrie und der heute so wichtigen Gesteinsanalyse. Die in jüngster Zeit häufig angewandten „Komplexone“ sind leider nur am Rande gestreift, da es dem Autor nicht möglich war, die sich in Entwicklung befindlichen Methoden zusammenfassend zu bringen. Durch Benützung der Werbeschrift der B. Siegfried A. G., Zofingen, Schweiz, kann dieser kleine Fehler leicht behoben werden. Das Buch wird viele Freunde gewinnen und wird in der Handbibliothek des analysierenden Chemikers einen besonderen Platz einnehmen.

A. Brukl-Wien.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. 10. Bd. Herausgegeben von L. Zechmeister. Mit 19 Abb., IX, 529 S. Wien: Springer-Verlag. 1953. S 480,—, DM 80,—, \$ 19,—, sfr. 81,70, £ 6/16/—. Gl. S 498,—, DM 83,—, \$ 19,80, sfr. 85,—, £ 7/1/6.

Im vorliegenden 10. Bande dieser wertvollen Reihe wird die Zielsetzung der Fortschrittsberichte insofern erweitert, als wir zwei Beiträge darin finden, die mittelbar oder nur teilweise von organischen Naturstoffen handeln.

Alder und Schumacher geben in der ersten Abhandlung auf etwa 120 Seiten eine knappe, daher übersichtliche Zusammenstellung der Experimentalfakten und allgemeinen Erkenntnisse über die Diensynthese. Nachdem Anwendungen auf Naturstoffe, z. B. die Dienometrie und Synthesen mit und von Stoffen der Terpen- und Campherreihe besprochen wurden, nehmen die Autoren kritisch zu der seit Entdeckung der Diensynthese, wohl einer der elegantesten synthetischen Methoden der organischen Chemie, immer wieder diskutierten Frage Stellung, ob und in welchen Fällen mit einer Diensynthese im Organismus gerechnet werden kann. Der folgende Beitrag von Mark gibt auf 50 Seiten einen Überblick über die physikalische Chemie der Kautschukstoffe, wobei neben den überwiegend behandelten synthetischen Produkten auch dem Naturkautschuk Raum gegeben wird. Asselineau und Lederer verstehen es, im dritten Beiträge die Chemie der Bakterienlipide vortrefflich darzustellen. Nach Ausführungen über die eigenartigen Komponenten dieser Lipide (Alkohole und Säuren), folgt die Beschreibung der Lipide selbst und ihrer biologischen Eigenschaften (100 Seiten). Über die Synthese des Cortisons referieren (120 Seiten) Rosenkranz und Sondheimer, und zwar in sieben Abschnitten, denen als Einteilungsgrundlage die Ausgangsmaterialien der Synthesen zugrunde liegen: Gallensäuren, Steroide mit unsubstituierten

Ring C, Sarmentogenin, Hecogenin, die Totalsynthesen, biologische Synthesen und eine Synthese des 17- α -Oxycorticosterons; ein Addendum zitiert noch 39 Arbeiten, die nach Abschluß des Beitrages erschienen sind. Anschließend berichtet A. Mookerjee-Chatterjee auf 37 Seiten über die Rauwolfia-Alkaloide, welche gegenwärtig in der Medizin lebhaftes Interesse finden. Sie teilt das Gebiet nach den Spezies auf, in denen die verschiedenen Alkaloide gefunden werden, und fügt jedem Abschnitt die Pharmakologie der chemisch definierten Alkaloide bei. Im sechsten und letzten Abschnitt werden von Feinstein und Jacobson die „in höheren Pflanzen vorkommenden Insektizide“ bearbeitet, von denen übrigens nur drei wichtige nicht schon seit den Zeiten der Römer bekannt sind. Nach einer kurzen Einleitung wird die Nicotingruppe, die Rote-nongruppe, Pyrethrum und die Isobutylamide jeweils chemisch, dann auch hinsichtlich der Wirkung auf Insekten behandelt, gelegentlich finden sich auch Abschnitte mit anderen Angaben, z. B. Analyse und Toxikologie. Es folgen dann Synergisten und ein Abschnitt über die in keine der genannten Gruppen gehörigen Insektizide mit Ausnahme der synthetischen.

Der in der traditionell vorzüglichen Ausstattung herausgekommene Band bietet wegen seiner straffen, aber doch weitgehend erschöpfenden Darstellung recht verschiedenartiger Gebiete eine ausgezeichnete Information über die behandelten Naturstoffgruppen für die verschiedenen Interessengruppen. Es besteht kein Zweifel, daß er für alle, die an diesem Forschungssektor Interesse haben, ein wertvolles, nicht zu missendes Werk vorstellt.

F. Kuffner-Wien.

Abkürzungen

Abbreviations

Abréviations

Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Analyst	The Analyst
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta
Angew. Chem.	Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)
Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie
Ann. chim.	Annales de chimie
Ann. Physik	Annalen der Physik
Ann. physique	Annales de physique
Arch. Biochemistry	Archives of Biochemistry
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles
Ark. Kemi (Mineral. Geol.)	Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)
Atti accad. Lincei (Rend.)	Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)
Ber. dtsh. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)
Biochemic. J.	Biochemical Journal
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift
Biochim. Biophys. Acta	Biochimica et Biophysica Acta
Bull. soc. chim. Belgique	Bulletin de la société chimique de Belgique
Bull. soc. chim. biol.	Bulletin de la société de chimie biologique
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société chimique de France
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry
Chem. Ber.	Chemische Berichte
Chem. Eng. News	Chemical and Engineering News
Chemie	Die Chemie (1942—1945)
Chem. Fabrik	Die chemische Fabrik (bis 1941)
Chem. Industrie	Die chemische Industrie
Chem. Ing. Techn.	Chemie-Ingenieur-Technik
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris
Exper.	Experientia
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta
Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education
J. Chem. Physics	Journal of Chemical Physics
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London
J. Chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan
J. Gen. Chem. USSR	Journal of General Chemistry USSR
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung
Laucherthal/Hohenzollern.

Eine neue photometrische Eisenbestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Von

Walter Nielsch* und Gerhard Böltz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. März 1954.)

Einleitung.

Es konnte kürzlich gezeigt werden, daß photometrische Bestimmungen im Rahmen von Betriebsschnellanalysen mit großem Vorteil Verwendung finden können¹. Eisen kommt häufig in Nichteisenmetallen als Legierungsbestandteil oder als Verunreinigung vor. Es besteht daher ein großes Interesse an einer schnellen störungsfreien Eisenbestimmung. Kürzlich konnten wir zeigen, daß Weinsäure hierfür geeignet ist². Vorteilhafte, praktische Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich bei der Analyse von Kupferlegierungen³. In unseren Untersuchungen haben wir auch die Komplexone (Äthylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure) als Reagenzien mit einbezogen. Obwohl über die Verwendungsmöglichkeiten der Komplexone in der Analyse schon eine reichhaltige Literatur vorliegt⁴, haben diese in der Photometrie bisher wenig praktische Anwendung gefunden. Man kann hierbei zwei Anwendungsmöglichkeiten unterscheiden, nämlich die Benutzung der Komplexone als farbbildende Reagenzien und zum anderen als Tarnmittel für störende Metalle. Für die photometrische Bestimmung von Chrom, Kobalt und Mangan liegen schon Publikationen vor⁵⁻⁸. Beispiele für die Anwendung als Tarnmittel sind ebenfalls bekannt geworden⁹⁻¹⁴. Eigene Versuche haben gezeigt, daß die Äthylendiamintetraessigsäure für die Bestimmung von Chrom in Kupfer-Chrom-Legierungen vorteilhaft verwendet werden kann¹⁵. Außerdem ist es möglich, Nickel¹⁶ und Kupfer¹⁷ mit Äthylendiamintetra-

* Jetzt: Riedel De Haën A.-G., Chemische Fabriken Seelze bei Hannover

essigsäure zu bestimmen. Die Nitrilotriessigsäure haben wir zur Eisen-¹⁸, Kupfer-¹⁹ und Kobaltbestimmung²⁰ benutzt. Da die Komplexone als farbbildende Reagenzien bei der photometrischen Analyse gegenüber anderen Reagenzien große Vorteile bieten, soll nachfolgend die Bestimmung des Eisens beschrieben werden, das hierbei in dreiwertiger Form vorliegen muß.

Experimenteller Teil.

Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren, soweit nicht anders angegeben, Präparate pro analysi der Firma Merck, Darmstadt, bzw. der Chemischen Fabrik B. Siegfried, Zofingen/Schweiz oder Riedel De Haën, Seelze.

Apparatur:

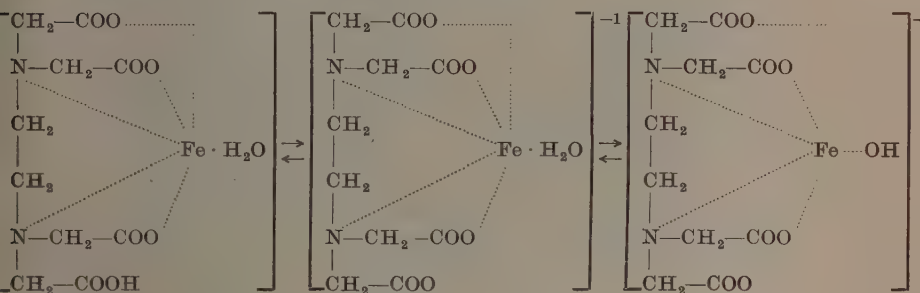
Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurven der Eisen-III-Komplexverbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure wurden mit einem Spektralphotometer mit Glasoptik und Monochromator Type M 4 der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, ausgeführt. Es fand hierfür das übliche Ausschlagsmeßverfahren Anwendung. Die Untersuchung der Versuchseinflüsse und die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe filterphotometrischer Messungen (Substitutionsmethode) im Gerät ELKO II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Dieses wurde hierbei mit der Glühlampe und UV-Kondensor II in Verbindung mit Filter S 38 E benutzt. Im übrigen wurden die gleichen Vorsichtsmaßregeln beachtet, die wir schon früher beschrieben haben²¹. Sämtliche verwendeten Volumenmeßgeräte waren amtlich geeicht. Die Arbeitstemperatur blieb immer nahe bei 20° C, doch fand kein Thermostat Verwendung. Die Messung der p_H -Werte wurde auf elektrometrischem Wege (Röhrenvoltmeter) durchgeführt.

Durchlässigkeitskurve des Komplexes der Äthylendiamintetraessigsäure mit Eisen-III-salzen bei p_H 5,15.

Eisen-III-ionen bilden mit Äthylendiamintetraessigsäure bei bestimmten p_H -Werten stark gelbgefärbte Komplexe, die zur photometrischen Bestimmung des Eisens herangezogen werden können. Es ist hierbei sehr beachtenswert, daß die gebildeten Komplexe in dem weiten p_H -Bereich von etwa 0,5 bis 10,5 beständig sind. Es ist anzunehmen, daß in Analogie zu den Gleichgewichten, wie sie von Schwarzenbach²² für das dreiwertige Chrom angegeben wurden, auch beim dreiwertigen Eisen ein p_H -abhängiges Gleichgewicht zwischen den nachstehend formulierten Verbindungen besteht, deren Farbcharakter jedoch nur geringfügige Unterschiede zeigt. Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise ist jedoch im

folgenden stets vom Eisen-III-Aethylendiamintetraessigsäurekomplex die Rede.

Um die Durchlässigkeitskurve aufnehmen zu können, wurde eine Eisen-III-salzlösung mit Komplexon-III-lösung versetzt, auf $p_H = 5,15$ gebracht und in verschiedenen Spektralbereichen mit dem Spektralphotometer M 4 auf ihre Durchlässigkeit untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt erkennen, daß das Absorptionsmaximum unterhalb $365 m\mu$ liegt. Daher konnte erwartet werden, daß eine photometrische Auswertung dieser Färbung mit dem ELKO II in Verbindung mit dem (UV-)Kondensor II, dem Filter S 38 E und der Glühlampe oder dem Quecksilberbrenner möglich ist.



Abhängigkeit der Extinktion des Eisen-III-Äthylendiamintetraessigsäurekomplexes vom p_H -Wert.

Um einen Überblick über die Abhängigkeit der Extinktion vom p_H -Wert zu erhalten, wurde wie folgt verfahren.

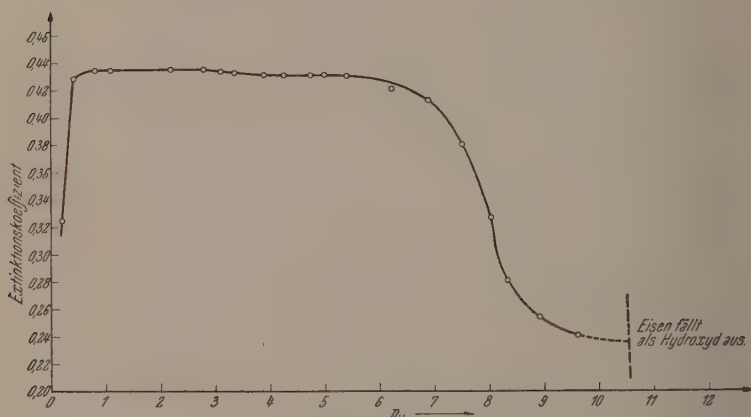
5,00 mg Eisen (in Form von Armco-Eisenblech), die als Nitrat gelöst vorlagen, wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit 5 ml 0,1-m Komplexon-III-lösung versetzt und mit Natronlauge oder Salpetersäure jeweils der in der Tabelle 1 angegebene p_H -Wert eingestellt. Dann wurde zur Marke aufgefüllt und im ELKO II gemessen. Hierbei wurde stets gegen eine entsprechende Blindlösung, die alle Zusätze, aber kein Eisen enthielt, gemessen. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

In der Abb. 1 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt. Man ersieht daraus, daß zwei p_H -Gebiete vorhanden sind, in denen die Extinktion konstant ist. Beide gehen ineinander über, müssen aber bei einer exakten Bestimmung beachtet werden. Weiterhin ist interessant, daß bis zu p_H 10,50 kein Eisenhydroxyd niedergeschlagen wird. Wird dieser Wert überschritten, so hört die Beständigkeit des Komplexes schlagartig auf.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Extinktion des Eisen-III-Komplexonkomplexes vom p_H -Wert.

Meßbedingung: Gerät ELKO II mit UV-Kondensor II, Filter S 38 E und Glühlampe. 1-cm-Küvette.

p_H -Wert	Extinktion	p_H -Wert	Extinktion
0,19	0,3251	5,37	0,4304
0,41	0,4282	6,18	0,4202
0,80	0,4347	6,89	0,4122
1,12	0,4349	7,51	0,3802
2,21	0,4346	8,05	0,3279
2,81	0,4347	8,30	0,2807
3,10	0,4338	8,91	0,2543
3,35	0,4324	9,58	0,2403
3,92	0,4316	9,95	0,2357
4,25	0,4318	10,52	Eisen fällt als Hydroxyd aus
4,75	0,4317		
5,00	0,4318		

Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Eisen-III-Komplexonkomplexes vom p_H -Wert.

Abhängigkeit der Extinktion des Eisen-III-Komplexonkomplexes von der Komplexon-III-Menge in zwei verschiedenen p_H -Bereichen.

Es mußte noch geklärt werden, ob ein Überschuß der Äthylendiamin-tetraessigsäure die Extinktion beeinflusst. Hierzu wurden 5,00 mg Eisen als Nitrat in einen 100-ml-Kolben gebracht und steigende Mengen 0,1-m Komplexonlösung hinzugefügt. Mit Salpetersäure bzw. Natronlauge wurde der entsprechende p_H -Wert eingestellt und dann zur Marke aufgefüllt. Es wurde gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung ohne

Eisenzusatz gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Wie sich aus Tabelle 2 ergibt, beeinflußt ein Überschuß der Äthylendiamintetraessigsäure bei hinreichend konstantem pH die Extinktion nicht. Auf Grund der vorstehenden Versuche wurde nunmehr untersucht, ob und welchen Einfluß verschiedene Puffersubstanzen auf die Extinktion ausüben. Um die photometrische Eisenbestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure auch in zinnhaltigen

Legierungen anwenden zu können, sollte auch der Einfluß von Tartrationen mit untersucht werden, um diese zur Maskierung des Zinns verwenden zu können.

Je 5,00 mg Eisen als Nitrat wurden in 100-ml-Kolben mit 5 ml 0,1-m Komplexonlösung versetzt und verschiedene in der Tabelle 3 angegebene Mengen Weinsäure und Puffersubstanzen zugesetzt. Es wurde jeweils auf den entsprechenden pH -Wert eingestellt, zur Marke aufgefüllt und gegen eine entsprechende Blindlösung gemessen.

Aus der Tabelle 3 läßt sich ableiten,

Tabelle 2. Abhängigkeit der Extinktion des Eisen-III-Komplexonkomplexes von der Komplexon-III-Menge in zwei verschiedenen pH -Bereichen.

Meßbedingung wie bei Tabelle 1 angegeben.

ml 0,1-m Komplexon-III- Lösung	pH	Extinktion
5	2,21	0,4346
10	2,81	0,4347
20	2,52	0,4347
30	2,35	0,4349
5	4,25	0,4318
10	4,30	0,4318
20	3,92	0,4316
30	4,92	0,4319

Tabelle 3. Einfluß verschiedener Puffersubstanzen und der Weinsäure auf die Extinktion des Eisen-III-Komplexonkomplexes.

Meßbedingung wie bei Tabelle 1 angegeben.

g-Zusatz	pH	Extinktion
1,0 Weinsäure	2,21	0,4349
2,0 „	2,25	0,4341
3,0 „	2,35	0,4349
4,0 „	2,20	0,4347
5,0 „	2,25	0,4341
1,0 Natriumtartrat	4,35	0,4316
2,0 „	4,40	0,4318
3,0 „	4,55	0,4317
4,0 „	4,66	0,4317
5,0 „	4,75	0,4314
1,0 Natriumacetat	4,40	0,4316
2,0 „	4,62	0,4314
3,0 „	4,75	0,4318
4,0 „	4,85	0,4317
5,0 „	5,02	0,4318
1,0 Ammoniumacetat	4,25	0,4318
2,0 „	4,35	0,4319
3,0 „	4,37	0,4314
4,0 „	4,42	0,4318
5,0 „	4,72	0,4313
1,0 Kaliumtetraborat	4,35	0,4317
2,0 „	4,40	0,4317
3,0 „	4,52	0,4313
4,0 „	4,61	0,4314
5,0 „	4,75	0,4314

daß die angeführten Pufferlösungen die Extinktion nicht beeinflussen; damit ist bewiesen, daß das Eisen sehr stark komplex gebunden ist.

Tabelle 4. Einfluß verschiedener Säuren auf die Ausbildung der Extinktion des Eisen-III-Komplexonkomplexes.

Meßbedingungen wie bei Tab. 1 angegeben.

mg Eisen in 100 ml	pH	Extinktion
5,0 Nitrat	2,52	0,7300
3,0 „	2,55	0,4381
2,0 „	2,57	0,2922
5,0 Sulfat	2,60	0,7305
3,0 „	2,65	0,2924
5,0 Chlorid	2,49	0,7295
3,0 „	2,55	0,4383
2,0 „	2,55	0,2924
5,0 Bromid	2,57	0,7305
3,0 „	2,52	0,4381
2,0 „	2,60	0,2922

men Eisenmengen als Nitrat, Sulfat, Chlorid oder Bromid zur Anwendung und wurden bei ähnlichen pH-Werten in der schon bekannten Weise untersucht. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 5. Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes für den Eisen-III-Komplexonkomplex.

Meßbedingungen wie bei Tabelle 1 angegeben, aber mit verschiedenen Küvetten.

mg Eisen in 100 ml Lösung	pH-Wert	Extinktionskoeffizient
50,0	2,50	0,0146
30,0	2,54	0,0146
20,0	2,60	0,0146
1,00	2,60	0,0146
0,60	2,65	0,0146
0,40	2,72	0,0146

notwendigen Reagenzienzusätzen versehen und in der 5- bzw. 0,1-cm-Küvette im ELKO II gemessen wurden. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Man darf daher annehmen, daß die Reaktionskinetik in gleicher Weise wie bei der Kupferbestimmung verläuft. Es ist ein sehr großer Vorteil, daß Weinsäure oder Tartrationen auf die Extinktion des Eisen-Komplexonkomplexes keinen Einfluß haben, da es so möglich ist, durch die Anwendung von überschüssigem Komplexon und Weinsäure alle Begleitmetalle in Lösung zu halten. Um den Einfluß der bei der Analyse praktisch angewendeten Säuren nachzuprüfen, ka-

Wie man daraus ersieht, ist die Extinktion des Komplexes unabhängig von den anwesenden Säureresten, wie dies auch erwartet wurde. Dadurch ergeben sich für die Anwendung des Verfahrens in der photometrischen Analyse sehr große Vorteile.

Um die Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes festzustellen, wurde in der schon bekannten Weise vorgegangen, indem Eisensalzlösungen wechselnder Konzentration mit den

Wie man daraus ersehen kann, wird das *Lambert-Beersche* Gesetz in einem sehr weiten Konzentrationsbereich, nämlich von $4\text{ }\mu\text{g}$ Eisen/ml bis $500\text{ }\mu\text{g}$ Eisen/ml streng erfüllt.

Die Verfasser danken der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung für die Genehmigung zur Publikation dieser Mitteilung.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man mit Hilfe von Komplexon-III Eisen-III-Verbindungen nach Überführung in gelbgefärbte Komplexverbindungen, deren Absorptionsmaximum unterhalb $366\text{ m}\mu$ liegt, photometrisch bestimmen kann. Die Extinktion ist bei gleicher Eisenkonzentration vom p_H -Wert abhängig und in den p_H -Bereichen zwischen 0,80 und 2,80 sowie zwischen 3,92 und 5,10 konstant, so daß beide Bereiche zur Bestimmung geeignet sind. Es ist beachtlich, daß die komplexe Bindung erst oberhalb p_H 10,5 zerfällt und Eisenhydroxyd ausflockt. Das *Lambert-Beersche* Gesetz ist in dem Konzentrationsbereich zwischen $4\text{ }\mu\text{g}$ und $500\text{ }\mu\text{g}$ Eisen/ml streng erfüllt. Die Bestimmung ist vielen anderen bisher bekannten photometrischen Eisenbestimmungsverfahren überlegen, da schwächere Komplexbildner (z. B. Weinsäure) und sonstige Lösungspartner nicht stören.

Summary.

It was found that iron (III) compounds can be determined photometrically by the aid of complexone III. The yellow complex compound has an absorption maximum below $366\text{ m}\mu$. The extinction, at equal iron concentration, is dependent on the p_H value. It is constant in p_H ranges between 0.80 and 2.80 and also between 3.92 and 5.10, so that either of these ranges is suitable for this determination. It should be noted that the complex decomposes only above $p_H = 10.5$; iron hydroxide separates. The *Lambert-Beer* law is strictly followed in the concentration range $4\text{ }\mu\text{g}$ and $500\text{ }\mu\text{g}$ iron/ml. This method of determination is far superior to many familiar photometric procedures for iron because weaker complex-formers (e. g. tartaric acid) and other cosolutes do not interfere.

Résumé.

On montre que les composés du fer-III peuvent être dosés photométriquement à l'aide de la complexone-III après transformation en un complexe coloré en jaune dont l'absorption maximum se trouve au-dessous de $366\text{ m}\mu$. L'extinction dépend du p_H pour des concentrations égales en fer et se montre constante entre 0,80 et 2,80, de même qu'entre 3,92 et 5,10, de sorte que ces deux domaines conviennent pour le dosage. Il faut remarquer que le complexe ne se détruit qu'au-dessus de p_H 10,5 et l'hydroxyde ferrique floccule. La loi de *Lambert-Beer* est satisfaite dans le domaine de concentration entre $4\text{ }\mu\text{g}$ et $500\text{ }\mu\text{g}$ de fer/ml. La méthode de dosage est de beaucoup supérieure aux méthodes connues jusqu'ici pour la détermination colorimétrique du fer du fait que les complexants les plus faibles, comme l'acide tartrique, ne gênent pas.

Literatur.

- ¹ W. Nielsch, Metall **7**, 900 (1953).
- ² W. Nielsch und G. Böltz, Z. analyt. Chem. **141**, 247 (1954).
- ³ W. Nielsch und G. Böltz, Metall (im Druck).
- ⁴ H. Flaschka, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 234 (1953).
- ⁵ R. Přibil, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **14**, 320 (1949).
- ⁶ R. Přibil und J. Klubalova, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **15**, 42 (1950).
- ⁷ R. Přibil und E. Hornychova, Chem. Listy **44**, 101 (1950).
- ⁸ R. Přibil und E. Hornychova, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **15**, 456 (1950).
- ⁹ V. Sedivec und H. Vasak, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **15**, 260 (1950).
- ¹⁰ V. Vasak und V. Sedivec, Chem. Listy **45**, 10 (1951).
- ¹¹ V. Vasak und V. Sedivec, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **15**, 1076 (1951).
- ¹² F. L. Hahn, Analyt. Chim. Acta **7**, 68 (1952).
- ¹³ C. L. Luke und M. E. Campbell, Analyt. Chemistry **24**, 1056 (1952).
- ¹⁴ R. G. Smith, A. J. Boyle, W. G. Fredrick und B. Zak, Analyt. Chemistry **24**, 406 (1952).
- ¹⁵ W. Nielsch und G. Böltz, Metall (im Druck).
- ¹⁶ W. Nielsch und G. Böltz, Analyt. Chim. Acta (im Druck).
- ¹⁷ W. Nielsch und G. Böltz, Z. analyt. Chem. **142**, 94 (1954).
- ¹⁸ W. Nielsch und G. Böltz, Z. analyt. Chem. (im Druck).
- ¹⁹ W. Nielsch und G. Böltz, Z. analyt. Chem. **142**, 406 (1954).
- ²⁰ W. Nielsch und G. Böltz, Z. analyt. Chem. **142**, 329 (1954).
- ²¹ W. Nielsch und G. Böltz, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 313.
- ²² G. Schwarzenbach und W. Biedermann, Helv. Chim. Acta **31**, 459 (1948).

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster/Westf.

Chromatographische Analyse mit Papier aus Butyryl-, Benzoyl- und Phthaloylzellulose.

Von

Fritz Micheel und Paul Albers.

(Eingelangt am 5. April 1954.)

Die früher beschriebene erfolgreiche chromatographische Trennung hydrophober Substanzen mit Zelluloseacetat-Papier¹ veranlaßte uns zur Darstellung und Prüfung von Papieren, in denen die Zellulose unter Erhaltung der Faserstruktur mit anderen Carbonsäureresten partiell verestert ist. Es wurden ein Butyrylzellulose-, ein Benzoylzellulose- und ein Phthaloylzellulose-Papier hergestellt. Solche Papiere von geeignetem Veresterungsgrade besitzen auch im lösungsmittelfeuchten Zustande genau so wie das Zellulose-acetat-Papier eine gute Festigkeit und sind für die Papierchromatographie ebenso wie Zellulosepapier oder Zelluloseacetat-Papier zu verwenden. Butyryl- und Benzoylpapier sind bei gleichem Veresterungsgrade stärker hydrophob als Acetylpapier und ergeben bei verschiedenen untersuchten Stoffgemischen größere Unterschiede der R_f -Werte als letzteres. Im Phthaloylpapier ist nur eine Carboxylgruppe der Phthalsäure an Zellulose gebunden, so daß das Papier freie Carboxylgruppen enthält. Infolgedessen ist es vor allem als Ionen-Austauscherpapier, z. B. zur Trennung von basischen Aminosäuren und anderen Basen geeignet. Die bisher für diesen Zweck angewandten Papiere werden entweder durch vorsichtige Oxydation von Zellulosepapier mit Di-stickstofftetroxyd (Bildung von Carboxylgruppen)² oder durch Behandeln von mit Alkalilauge getränktem Papier mit einer Lösung von Chloressigsäure (Glykolsäureätherpapier) gewonnen³. Unser Papier hat den Vorzug vor diesen beiden, daß es bei gleichem Carboxylgehalte (z. B. 5%) wie die obigen, in Lauge (selbst in 2-n KOH) noch unlöslich ist, während z. B. ein Carboxylpapier mit 5% Carboxyl sich bereits bei pH 10 in Alkali auflöst.

Für die Darstellung der Papiere ist es wichtig, eine *gleichmäßige* und *schnelle* Veresterung zu erzielen. Zu diesem Zwecke haben wir das

Papier (Whatman Nr. 1) zunächst einer Vorbehandlung mit Benzolsulfonsäure in Eisessig unterzogen⁴. Die Umsetzung mit Buttersäureanhydrid erfolgt dann in Benzin (Sp. 60 bis 90°) bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure; benzyliert wird mit Benzoylchlorid-Pyridin in Benzin, während die Phthaloylierung mit Phthalsäureanhydrid-Pyridin in Benzol vollzogen wird. Unser gebräuchliches Butyrylpapier enthielt 16% Buttersäurereste, das Benzoylpapier 40% Benzoesäurereste und das Phthaloylpapier 14,5% Phthalsäurereste entsprechend rund 4,5% freien Carboxylgruppen.

Als Beispiele für die verschiedene Größe der R_f -Werte geben wir folgende an (verglichen mit Acetylpapier mit 25% Acetyl).

Tabelle 1.

	R_f , Acetylpapier		R_f , Butyrylpapier	
	I	II	I	II
α -Tetracetyl-D-xylose	0,28	0,54	0,21	0,45
β -2,3,4,6-Tetracetyl-D-glucose	0,54	0,66	0,58	0,64

Lösungsmittel: I Dioxan-Butylacetat-Methanol-Wasser 6:0, 5:2, 6:15;

II Äthylenchlorhydrin-Butylacetat-Wasser 10:1:20.

Aufsteigendes Chromatogramm.

Entwicklung der Flecke mit Hydroxylamin- Fe^{3+}).

Der Unterschied in den R_f -Werten vergrößert sich also beim Übergang zum Butyrylpapier.

Tabelle 2.

	R_f -Werte					
	Acetylpapier		Butyrylpapier		Benzoylpapier	
	I	II	I	II	I	II
β -Pentacetyl-D-glucose	0,45	0,14	0,34	0,11	0,37	0,10
β -Pentacetyl-D-galactose	0,45	0,15	0,32	0,13	0,36	0,12

Lösungsmittel: I Essigsäureäthylester-Tetrahydrofuran-Wasser 0,6:3,5:4,7;

II Essigsäureäthylester-Wasser-Methanol 4:20:6,5.

Aufsteigende Chromatographie.

Entwicklung der Flecke mit Hydroxylamin- Fe^{3+}).

Wie die Tabelle 2 zeigt, differieren einige R_f -Werte der beiden untersuchten Hexosepentacetate beim Butyryl- und Benzoylpapier um mehr als 10%, so daß eine Unterscheidung, die mit Acetatpapier nicht geht, hier möglich ist, da die Flecken klein und rund sind.

Auch bei der Analyse von Phenolgemischen werden die Differenzen der R_f -Werte bei diesen neuen Papiersorten noch größer als beim Acetatpapier, wie Tabelle 3 an einigen Beispielen zeigt.

Tabelle 3.

	<i>R_f</i> -Werte		
	Acetylpapier	Butyrylpapier	Benzoylpapier
α -Naphthol.....	0,25	0,21	0,12
Brenzcatechin	0,48	0,49	0,41
Hydrochinon	0,62	0,67	0,59

Aufsteigende Chromatographie.

Lösungsmittel: Butylacetat-Pyridin-Wasser 1:5:10.

Entwicklung der Flecke mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Ähnliche Erfahrungen wurden mit aromatischen Aminen oder Celliton-echt-farbstoffen gemacht. Man hat es also in der Hand, in solchen Fällen, wo die meist gute Trennwirkung des Acetatpapiers nicht ausreicht (z. B. bei isomeren Zuckeracetaten), zu dem nicht wesentlich schwieriger darzustellenden, jedoch etwas kostspieligeren Butyryl- oder Benzoylpapier überzugehen.

Tabelle 4.

	<i>R_f</i> , Phthaloylpapier
Homoarginin	0,22
Arginin.....	0,27
Histidin	0,72

Entwicklungsflüssigkeit: Ammoniumformiatlösung vom pH 9; Ninhydrinreaktion.

Über die Verwendung von Phthaloylpapier zur Trennung von basischen Aminosäuren, die in der vom Carboxylpapier her bekannten Weise von den neutralen getrennt werden können, unterrichtet Tabelle 4.

Versuche.

Vorbehandlung des Papiers.

Da unsere bisherigen Untersuchungen an Butyryl-, Benzoyl- und Phthaloylpapier mit Streifen (aus Whatman Nr. 1), nicht mit ganzen Bogen, durchgeführt wurden, konnte die Veresterung in Einmachgläsern („Weck“-Gläsern) von 2 l Inhalt ausgeführt werden.

12 Streifen des Papiers (20 cm breit) werden in eine Lösung von 20 Teilen Benzolsulfonsäure in 400 Teilen Eisessig eingebracht und darin 2 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Dann wird die Lösung abgossen und das Papier über Nacht an der Luft getrocknet.

Butyrylpapier.

In eine Lösung von 250 ml Buttersäureanhydrid (das noch freie Buttersäure enthält)* und 1,09 ml konz. Schwefelsäure in 1475 ml Benzin

* Dargestellt in bekannter Weise aus Buttersäure mit Acetylchlorid und anschließende fraktionierte Destillation (Kp. 82 bis 88°, 14 mm). Die im

(Kp. 60 bis 90°) werden die wie oben vorbehandelten Streifen von Filtrierpapier eingetragen und 2 Stunden bei 21° gehalten. Sodann wird die Acylierungsflüssigkeit abgossen und die Streifen zweimal gründlich mit Benzin gewaschen und im Trockenschrank unter Frischluftzufuhr bei 70° 1 Stunde getrocknet. Diese Operationen dienen der Entfernung der Hauptmenge des Buttersäureanhydrids. Darauf werden die Streifen mit Methanol und mehrfach mit Wasser ausgewaschen, zunächst an der Luft und dann im Trockenschrank 10 Minuten bei 110° getrocknet. Buttersäuregehalt: 16%, bestimmt durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge⁵. Eine wenn auch mit einer größeren Fehlergrenze behaftete Methode ist das Auswägen eines Probestücks des Papiers und Vergleich mit dem Gewicht des Ausgangspapiers unter Berücksichtigung der Schrumpfung.

Benzoylpapier.

Das Papier wird, wie oben beschrieben, vorbereitet.

10 Streifen des Papiers werden in ein Gemisch von 320 ml Pyridin und 420 ml Benzin (Kp. 60 bis 90°) gebracht und einige Zeit stehen gelassen („Weck“-Glas von 2 l). Dann werden unter Schütteln schnell 350 ml Benzoylchlorid zugegeben, wobei zunächst 5 Minuten lang durch Einstellen in Eiswasser gekühlt wird. Nach etwa 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Die Dauer der Reaktion hängt von der Wirksamkeit der Vorbehandlung ab. Die Reaktionslösung färbt sich rosa bis bräunlich. Nach Beendigung der Benzoylierung wird das Papier mit Benzin, anschließend mit Wasser gewaschen und 2mal mit siedendem Methanol ausgezogen. Getrocknet wird $\frac{1}{2}$ Stunde bei 120°. Das Papier ist sehr fest und wesentlich dicker als das Ausgangspapier. Die Bestimmung des Benzoylgehaltes durch Verseifung ist unbefriedigend. Bequemer gelangt man durch Auswägen einer Probe (unter Berücksichtigung der Schrumpfung) oder durch Elementaranalyse zum Ziele. Das wie oben dargestellte Papier gab folgenden Benzoylgehalt: 41% (Auswägen); 38% (C-H-Bestimmung).

Phthaloylpapier.

Papierstreifen von 4 cm Breite, die, wie oben beschrieben, vorbehandelt sind, werden in einem Philippsbecher in eine Lösung von 12 g Phthalsäureanhydrid in 50 ml Benzol und 40 ml Pyridin eingelegt und 8 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Aufgearbeitet wird wie oben beschrieben. Der Gehalt an Phthaloylgruppen wird durch Titration mit Lauge ermittelt.

Anhydrid enthaltene freie Buttersäure erleichtert durch ihre quellende Wirkung die Veresterung.

Das Pyridin kann nach der Darstellung des Phthaloylpapiers fast vollständig, nach der Darstellung des Benzoylpapiers zum größeren Teile zurückgewonnen werden, was für die Wirtschaftlichkeit der Verfahren wichtig ist.

Die chromatographischen Analysen werden in der üblichen Art ausgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeiten.

Zusammenfassung.

Für die chromatographische Trennung hydrophober Substanzen werden aus Zellulosepapier unter Erhaltung der Faserstruktur Butyrylzellulose-, Benzoylzellulose- und Phthaloylzellulose-Papiere hergestellt. Sie zeichnen sich gegenüber dem früher beschriebenen Acetylzellulose-Papier bei verschiedenen Substanzen durch deren höhere R_f -Werte aus. Im Phthaloylpapier ist nur eine Carboxylgruppe der Phthalsäure verestert. Es eignet sich deshalb auch gut zur Basenaustauschchromatographie und ist dem Carboxylzellulose-Papier wegen seiner Unlöslichkeit in Lauge überlegen.

Summary.

Butyrylcellulose-, benzoylcellulose-, and phthaloylcellulose papers were prepared for the chromatographic separation of hydrophobic substances, with retention of the fiber structure of the paper. As compared with the earlier acetylcellulose paper, they are distinguished by their higher R_f values in the case of various substances. Only one of the carboxyl groups of the phthalic acid is esterified in the phthaloyl paper. Consequently, it is also well suited for base exchange chromatography, and because of its insolubility in alkalies it is superior to the carboxylcellulose paper.

Résumé.

Pour la séparation chromatographique de substances hydrophobes, on a préparé des papiers à structure fibreuse, de butyrylcellulose, benzoylcellulose, phthaloylcellulose à partir de papier à la cellulose. Ils se distinguent des papiers déjà décrits à l'acetylcellulose par les valeurs du R_f plus élevées pour des substances diverses. Dans le papier phthaloyl, il n'y a qu'un groupement carboxyle de l'acide phthalique estérifié. Par conséquent, il convient aussi très bien pour la chromatographie d'échange des bases et, à cause de son insolubilité dans les lessives alcalines, il est supérieur au papier à la carboxylcellulose.

Literatur.

- ¹ F. Micheel und H. Schweppe, Naturwiss. **39**, 380 (1952); Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 53; Angew. Chem. **66**, 136 (1954).
- ² A. Berg und Th. Wieland, Angew. Chem. **64**, 418 (1952).
- ³ W. Lautsch, G. Manecke und W. Broser, Z. Naturforsch. **8b**, 232 (1953).
- ⁴ U. S. P. 854 374.
- ⁵ E. Knoevenagel, Angew. Chem. **27**, 507 (1922).

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster/Westf.

Die quantitative Abspaltung von Carbobenzoxyresten aus ihren Aminosäure- und Eiweißderivaten und ihre Mikrobestimmung als Toluol.

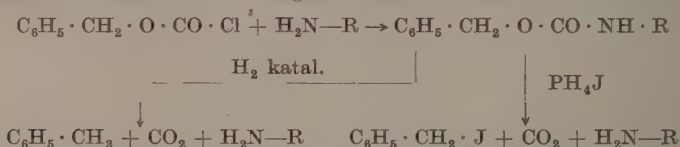
Von

Fritz Micheel und Bernhard Schleppinghoff.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. April 1954.)

In der Chemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine spielen N-Carbobenzoxy-Derivate eine erhebliche Rolle¹. Freie Aminogruppen in diesen Stoffen lassen sich durch Umsetzen mit Carbobenzoxychlorid schützen, und der Carbobenzoxyrest kann nach Ausführung der gewünschten Synthese wieder durch Behandeln mit Phosphoniumjodid², katalytisch erregtem Wasserstoff³, trockenem Chlorwasserstoff⁴ oder metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak⁵ entfernt werden.



Dabei bilden sich Toluol bzw. ein Benzylhalogenid, Kohlendioxyd und die freie Aminogruppe zurück. Zweifellos ist die hydrierende Spaltung das mildeste dieser Verfahren und insbesondere dann vorzuziehen, wenn die Derivate von Eiweißstoffen gespalten werden sollen. Während nun bei niedrigmolekularen Stoffen die Kontrolle über die Vollständigkeit der Abspaltung keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, ist dies bei Proteinen nicht möglich. *Humphrey*⁶ und *Clutton*⁷ berichten, daß ihre Versuche, die Vollständigkeit der Abspaltung durch Bestimmung des gebildeten Kohlendioxyds zu ermitteln, keine genauen Aussagen erlaubten. Da es für Untersuchungen in der Proteinchemie für uns jedoch von Bedeutung war, zuverlässige Angaben über die quantitative Abspaltung dieser Reste zu erhalten, haben wir das folgende Verfahren ausgearbeitet.

Die Aufspaltung bei den Carbobenzoxy-Verbindungen der Aminosäuren und Proteine nehmen wir durch Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat in Wasser vor. Das gebildete Toluol wird aus der wäßrigen Phase in einem Flüssigkeitsextraktionsapparat, dessen Schliche durch Quecksilberdichtungen absolut undurchlässig gemacht werden (s. Abb.), mit reinem Benzin (Kp. 30 bis 45°) quantitativ extrahiert*. Kontrollversuche mit vorgegebenen Toluolmengen zeigten, daß diese Extraktion auch bei Gegenwart von Protein vollständig ist. Da aber der Katalysator außerdem nicht unerhebliche Mengen an Toluol adsorptiv gebunden enthält, muß er anschließend mit reinem Alkohol in der Hitze extrahiert werden. In der Petroläther- und in der alkoholischen Lösung wird das Toluol photometrisch bestimmt. Da letzteres bei 2620 Å und bei 2685 Å zwei ausgeprägte Absorptionsbanden besitzt, ist dies in einem Spektralphotometer [Unicam (Cambridge)] ohne weiteres und schnell durchzuführen. Zur Testung der Methode wurden zunächst Bestimmungen an N-Carbobenzoxy-glykokoll ausgeführt. Sie ergaben, daß man mit Sicherheit 95 bis 97%

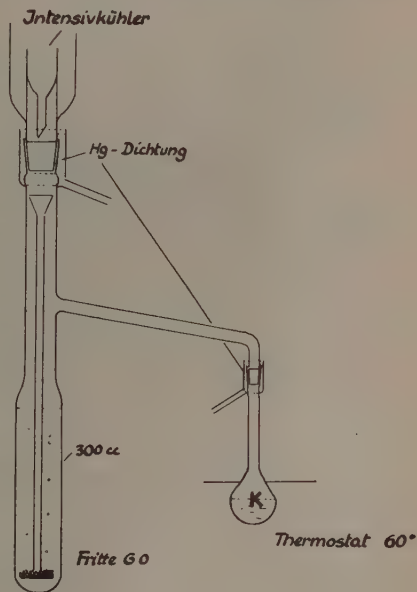


Abb. 1.

des Carbobenzoxyrestes als Toluol bestimmen kann (Tabellen im Versuchsteil). Das Fehlen von 2 bis 5% dürfte im wesentlichen nicht darauf zurückzuführen sein, daß es nicht analytisch nach dieser Methode erfaßt wird, sondern eher darauf, daß bei der Spaltung Nebenprodukte entstehen. Setzt man nämlich einer wäßrigen Gelatinelösung (als Protein-komponente) Toluolmengen zu, wie sie bei den Analysen zu erwarten sind, so werden diese zu 99,5 bis 101% wieder gefunden (Tabelle 1).

Als Beispiel eines carbobenzoxylierten Proteins haben wir N-Carbobenzoxy-tyrosyl-gelatine und N-Carbobenzoxy-tyrosyl-albumin (Rinder-

* Das Benzin muß, sofern es nicht frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist, gereinigt werden (s. experimenteller Teil); aus einem Benzin der Firma Riedel-de Haën erwies sich die von 30 bis 40° siedende Fraktion ohne Reinigung als einwandfrei.

serum) synthetisiert^{6, 8}. Man kann bei diesen Carbobenzoxo-tyrosylproteinen den Gehalt an Carbobenzoxo-tyrosylresten durch eine colorimetrische Bestimmung der neu eingetretenen Tyrosylreste ermitteln. (Das Gelatine-derivat ist als Testmaterial hierzu besonders geeignet, weil die Gelatine selbst fast frei von Tyrosinresten ist.) Auch hier zeigte sich durch Vergleich des ermittelten Gehaltes an eingetretenen Tyrosylresten mit der Menge des gefundenen Toluols, daß 95% der abgespaltenen Carbobenzoxo-tyrosylgruppen als Toluol wiedergefunden werden.

Unter Berücksichtigung der Befunde am Carbobenzoxo-glykokoll ist also zu sagen, daß man auf mildem Wege mit Sicherheit sämtliche Carbobenzoxo-tyrosylreste auf diesem Wege aus den Proteinderivaten entfernen und mikroanalytisch erfassen kann.

Die bei der Spaltung der N-Carbobenzoxo-tyrosyl-gelatine entstandene Tyrosyl-gelatine wurde aufgearbeitet und durch Dialyse gereinigt. Sie hat in ihren physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Gelatine selbst. Analog wurde das Tyrosyl-albumin erhalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Versuche.

Carbobenzoxo-glykokoll, Carbobenzoxo-tyrosyl-gelatine⁶ und Carbobenzoxo-tyrosyl-albumin⁹ wurden in bekannter Weise hergestellt. Der Palladium-Calciumcarbonatkatalysator wurde nach *Paal* gewonnen. Er kann zwei- bis dreimal verwendet werden. Die Hydrierung erfolgte in einer üblichen Schüttelbirne im aufgeschliffenen Einfülltubus.

Hat man kein einwandfreies Benzin zur Verfügung, was durch Messung des UV-Spektrums unschwer festgestellt werden kann, so entfernt man ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe nach folgendem Verfahren: Man schüttelt 1 l des Petroläthers vom Kp. 30 bis 50° nacheinander mit folgenden Reagenzien aus:

1. Zweimal mit je 300 ml reiner konz. H_2SO_4 ;
2. dest. Wasser;
3. 300 ml 10%ige Natronlauge;
4. 100 ml 0,1-n Kaliumpermanganatlösung + 50 ml 10%ige Natronlauge (12 Stunden);
5. 100 ml 0,1-n Kaliumpermanganatlösung + 50 ml 10%ige Schwefelsäure (12 Stunden).

Anschließend wird mehrmals mit dest. Wasser gewaschen, mit ge- glühtem Natriumsulfat getrocknet und die bei der Destillation anfallende Fraktion vom Kp. 30 bis 45° zu den Extraktionen und Messungen verwendet.

Die Bestimmung des Tyrosingehaltes erfolgte mit α -Nitro- β -naphthol⁹, wobei als Lösungsmittel statt Alkohol Glycerin verwendet wurde¹⁰.

Zur Bestimmung des Toluolgehalts in einer Benzinlösung wurde mit Hilfe des Spektralphotometers (Unicam, Cambridge) in üblicher Art mit Lösungen von bekanntem Gehalte an reinem Toluol eine Eichkurve aufgestellt (Konzentration des Toluols gegen die Extinktion aufgetragen). Die Toluolkonzentrationen wurden dabei zwischen 1:1600 bis 1:6000 gewählt und die aus den Spaltungen der Carbobenzoxy-Verbindungen erhaltenen Lösungen gegebenenfalls so verdünnt, daß ihre Konzentrationen innerhalb dieser Grenzen lagen. Gemessen wurde gewöhnlich bei 2685 Å.

Tabelle 1.

Zur Prüfung der Vollständigkeit einer Extraktion des Toluols mit Benzin wurden zu 250 ml einer 1 $\frac{1}{2}$ %igen Gelatinelösung 10 mg Toluol oder eine entsprechend geringere Menge gegeben, durch Schütteln sorg-

gegebene Toluolmenge mg	gefundene Toluolmenge mg	gef. % der gegebenen Menge
10,80	10,90	101
10,40	10,41	100
7,30	7,25	99,5
3,61	3,60	99,9

fältig emulgiert und 5 bis 6 Stunden mit Benzin in dem abgebildeten Perforator extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion wurde das in dem Siedekolben befindliche Benzin genau abgemessen und 10 ml der Lösung in der Quarzküvette gegen reines Benzin gemessen.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Fügt man vor der Extraktion zur Gelatine-Toluol-Lösung 0,5 g des Hydrierungskatalysators, so adsorbiert dieser soviel Toluol, daß nur noch 70 bis 75% der vorgegebenen Menge wiedergefunden werden. Diese lassen sich jedoch (s. unten) durch Ausziehen mit siedendem Alkohol entfernen und bestimmen.

Hydrierende Spaltung von Carbobenzoxy-glykokoll.

10 bis 30 mg Carbobenzoxy-glykokoll werden in Wasser gelöst und die Lösung mit 0,1-n Natronlauge auf p_H 8 gebracht. Hydrierung in einer mit Schliffstopfen versehenen Birne mit 500 mg Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator und Wasserstoff in 30 Minuten. Die Birne wird geöffnet, der Inhalt mit 10 ml Benzin überschichtet und schnell und quantitativ (Nachspülen) durch Dekantieren in das Extraktionsgefäß des abgebildeten Perforators übergeführt. Nun werden in den Siedekolben des Perforators ebenfalls zirka 30 bis 35 ml Benzin gefüllt und bei einer Badtemperatur von 60° (Thermostat) 5 bis 6 Stunden extrahiert. Die Benzinmenge des Siedekolbens wird sodann genau gemessen und mit je 10 ml Lösung die Menge des Toluols bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Der Katalysator aus obigen Versuchen wird mit 15 ml 96%igem Äthanol versetzt und in einem 25-ml-Rundkolben 10 Minuten bei Siede-

temperatur ausgezogen. Dann wird abzentrifugiert und in dieser Lösung das Toluol in einem aliquoten Teil (10 ml) im Spektralphotometer wie oben bestimmt (gemessen gegen 96%iges Äthanol). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Carbobenzoxy-glykokoll mg	ml Benzin	mg Toluol		% des ber.
			ber.	gef.	
1	28,0	31,0	12,25	10,3	83,5
2	16,0	25,0	7,00	5,0	71,5
3	20,0	35,0	8,75	6,6	75,5

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Carbobenzoxy-glykokoll mg	ml Äthanol	mg Toluol		% der ber. Menge
			gefunden	Summe aus Tabelle 2 u. 3	
1	28,0	15,0	1,80	12,10	97,5
2	16,0	15,0	1,66	6,66	95,0

Hydrierende Spaltung von Carbobenzoxy-tyrosyl-gelatine.

800 mg Carbobenzoxy-tyrosyl-gelatine* werden feinst zerrieben. mit 200 ml Wasser übergossen und die Flüssigkeit mit 0,1-n NaOH auf p_H 8 gebracht. Durch Erwärmen und Schütteln wird alles gelöst. Nach Zugabe von 500 mg bereits aktiviertem Katalysator wird 30 Minuten mit Wasserstoff hydriert. Sodann wird geöffnet, mit 10 ml Benzin überschichtet und die Lösung schnell in den Perforator übergeführt. Nachgespült wird mit Wasser und wenig Benzin. Die Lösung wird nunmehr 5 bis 6 Stunden extrahiert und die Benzinlösung zur Messung wie oben beschrieben verwendet. Die wäßrige Lösung wird auf Tyrosyl-gelatine verarbeitet (s. unten). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Carbobenzoxy-tyrosyl-gelatine mg	ml Benzin	mg Toluol		% des ber.
			gefunden	ber. aus Tyrosinbest.	
1	800	26,5	5,50	8,55	64,5
2	800	35,5	5,93	8,55	69,5

Der Katalysator wird mit 15 ml 96%igem Alkohol in ein 25-ml-Kölbchen übergeführt, 30 Minuten siedend extrahiert und sodann abzentrifugiert. Diese Lösung wird gemessen.

Ergebnisse in Tabelle 5.

* Tyrosingehalt 16,8 mg (2,1%) (Bestimmung s. weiter unten).

Tabelle 5.

Carbobenzoxy-tyrosyl-gelatine mg	mg Toluol				% gef.
	gef. (siehe Tabelle 4)	aus Äthanol	insgesamt	ber.	
800	5,50	2,50	8,00	8,55	93,6
800	5,93	2,14	8,07	8,55	95,2

Tyrosinbestimmung.

Diese Bestimmung wurde nach dem Verfahren von *E. Thomas*⁹ ausgeführt. Statt des darin angewandten Äthanol wurde Glycerin angewandt. Die kolorimetrische Bestimmung erfolgte im Spektralphotometer (Unicam, Cambridge) bei einer Wellenlänge von 5400 Å. Die für die Untersuchungen verwendete Carbobenzoxy-tyrosyl-gelatine hatte einen Gehalt von 2,1% Tyrosinresten.

Tyrosyl-gelatine.

Die aus dem Perforator entnommene wäßrige Lösung wird im rotierenden Zellophanschlauch 2 Tage gegen Wasser dialysiert. Sodann wird der Innenraum i. V. bei 35° Badtemperatur auf ein kleines Volumen eingengt. Diese Lösung wird in viel absol. Alkohol eingegossen. Die abgeschiedene Tyrosyl-gelatine wird mehrmals mit absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Man erhält so 600 mg eines amorphen Pulvers.

Tyrosyl-albumin.

1 g N-Carbobenzoxy-tyrosyl-albumin (aus Rinderserum) wird bei pH 8 in Wasser bei Gegenwart von 600 mg aktiviertem Palladium-Calciumcarbonat hydrierend gespalten. Aufgearbeitet wird wie beim Gelatinederivat beschrieben. Das erhaltene Tyrosyl-albumin hat einen Gesamt-Tyrosingehalt von 8,1% (Ausgangsalbumin 4,9%) und hat große Ähnlichkeit mit dem Ausgangs-Albumin.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, N-Carbobenzoxyreste aus Aminosäuren und Eiweißstoffen durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat quantitativ abzuspalten und das gebildete Toluol mikrochemisch auf Grund seiner Absorption im UV quantitativ zu bestimmen. Tyrosyl-gelatine und Tyrosyl-albumin (Rinderserum) werden so gewonnen.

Summary.

A method is described for the quantitative splitting off of N-carbobenzoxy radicals from amino acids and albuminous substances by catalytic hydro-

genation with palladium-calcium carbonate. The resulting toluene is then determined microchemically on the basis of its absorption in U. V. Tyrosyl-gelatine and tyrosyl-albumin (beefserum) are obtained in this way.

Résumé.

On décrit une méthode qui permet de scinder quantitativement les restes N-carbobenzoxys à partir des amino-acides et des protéines par hydrogénation catalytique avec le carbonate de calcium-palladium; le toluène formé est dosé microchimiquement grâce à son absorption dans l'ultraviolet. La tyrosyl-gélatine et la tyrosyl-albumine (du sérum de bovin) ont été ainsi obtenues.

Literatur.

- ¹ Z. B. M. Bergmann und L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932); C. R. Harington und T. H. Mead, Biochem. J. **29**, 1602 (1935); J. H. Humphrey und M. E. Yuill, Biochem. J. **33**, 1826 (1939); F. Micheel und E. Schallenberg, Z. physiol. Chem. **291**, 87 (1952) und zahlreiche andere.
- ² C. R. Harington und T. H. Mead, Biochem. J. **29**, 1602 (1935).
- ³ M. Bergmann und L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).
- ⁴ A. E. Barkdon und W. F. Ross, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 953 (1944).
- ⁵ V. de Vigneaud und G. L. Miller, J. Biol. Chem. **116**, 469 (1936).
- ⁶ J. H. Humphrey und M. E. Yuill, Biochem. J. **33**, 1826 (1939).
- ⁷ R. F. Clutton, C. R. Harington und T. H. Mead, Biochem. J. **31**, 764 (1937).
- ⁸ Dissertation A. Beckmann, Münster 1949; vgl. auch F. Micheel und E. Schallenberg, Z. physiol. Chem. **291**, 87 (1952).
- ⁹ L. E. Thomas, Arch. Biochemistry **5**, 175 (1944).
- ¹⁰ Unveröffentlicht F. Micheel und E. Giesbert; vgl. F. Micheel und E. Schallenberg, Z. physiol. Chem. **291**, 87 (1952).

Station Centrale de Recherches sur l'Oenologie, la Cidrerie et les Jus de Fruits
de Narbonne. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.

Dosage de traces de fer total dans les vins.

Par

Léonce Deibner et Henry Bouzigues.

(Reçu le 16 avril 1954.)

Introduction.

Le dosage exact du fer total dans les jus de fruits et les vins peut s'effectuer suivant différentes techniques iodométriques, élaborées spécialement pour les vins, et, en particulier, suivant le procédé proposé par l'un de nous¹.

Rappelons que l'un de nous² a mentionné que la méthode colorimétrique, basée sur l'emploi de l'orthophénanthroline et d'un spectrophotomètre à cellule, est susceptible de surclasser, par sa rapidité et sa sensibilité, le procédé iodométrique. Seules les circonstances et les difficultés de se procurer ce réactif ont nécessité l'étude et l'application d'une technique volumétrique qui, bien que longue et délicate, n'en était pas moins préférable, pour des travaux rigoureux, aux procédés colorimétriques traditionnels.

Le but de la présente note est d'exposer l'essentiel des recherches auxquelles nous nous sommes livrés afin de rendre applicable le procédé à l'orthophénanthroline aux vins et aux jus de fruits. Ces milieux sont, en effet, riches en ions orthophosphoriques, dont le rôle perturbateur, lors de la formation du complexe orthophénanthroline-ferreux, est mal élucidé et a donné lieu à de nombreuses contradictions quant aux possibilités d'application du procédé (cf. op. cit.² p. 489, 510, 511). Les recherches en question ont été publiées dans les „Annales de Technologie Agricole de l'Institut national de la Recherche Agronomique“³. L'étude critique des procédés colorimétriques utilisés pour le dosage du fer dans les vins a fait l'objet d'un mémoire spécial⁴.

Nos recherches se divisent en deux parties:

1^o l'étude du dosage électrophotométrique des traces de fer à l'aide de l'orthophénanthroline ferreuse dans les milieux complexes de composition voisine de celle des vins.

2^o la mise au point d'une technique de destruction ou de simplification de la matière organique par voie humide au moyen du perhydrol à chaud et de l'élimination de l'excès de ce réactif par l'ammoniaque.

Les études effectuées ont porté successivement sur les techniques de Hummel-Willard⁵ et de Bencze⁶. L'avantage du procédé de Bencze, peu connu, consiste dans l'emploi d'un régulateur de p_H puissant ajouté en dernier lieu sans qu'aucun titrage préalable soit nécessaire pour en évaluer la quantité

comme c'est le cas dans la technique de *Hummel et Willard*. D'autre part, le procédé de *Bencze* permet d'effectuer les déterminations quantitatives du fer en présence de grandes quantités d'ion phosphorique et de différents sels minéraux. Les recherches sur les conditions optima, permettant d'obtenir les meilleurs résultats, nous ont permis d'établir une technique du dosage électrophotométrique du fer répondant aux particularités de la composition minérale des cendres du vin.

Il ressort de nos essais que les p_H favorables à la réduction du fer ferrique se situent entre 1 et 2, ce qui détermine pour le p_H final, favorable à la formation complète de l'orthophénanthroline ferreuse, des limites entre 4,8 et 6. Dans ces conditions, l'acidité de la solution à essayer doit être comprise entre 0,5 N et 1 N en acide chlorhydrique. Si une telle acidité est difficile à obtenir, il est possible de remédier à son insuffisance, en effectuant la réduction à température de 70° C pendant 30 minutes.

C'est un fait connu que l'élaboration des cendres des vins est une opération très longue et peu pratique dans le cas du dosage du fer. Les recherches effectuées ont démontré que le perhydrol permet de décolorer et de simplifier la composition organique du vin sans que la sensibilité et la précision de la réaction colorimétrique soient affectées. Le problème de l'élimination de l'excès d'oxydant a été résolu en faisant appel à la réactivité de l'hydrate d'ammonium. L'action du perhydrol sur les matières extractives du vin et la décomposition de son excès par l'hydrate d'ammonium constituent le trait essentiel et original de notre procédé du traitement oxydatif des vins. Son application a permis de revaloriser le dosage du fer au point de vue de la rapidité par rapport à la minéralisation sèche.

Exposé d'une nouvelle technique de traitement oxydatif des vins par le perhydrol et d'un procédé de dosage de traces de fer total dans les liquides obtenus par la méthode électrophotométrique à l'aide de l'orthophénanthroline.

Nous exposerons successivement dans ce qui suit les modes opératoires relatifs, d'une part, à la technique du traitement oxydatif des vins par le perhydrol à chaud et, d'autre part, au procédé du dosage électrophotométrique du fer à l'aide de l'orthophénanthroline dans les liquides décolorés obtenus, ne contenant que des substances organiques plus ou moins simples par rapport à celles de la prise d'essai.

Technique du traitement oxydatif des vins par le perhydrol à chaud.

a) Principe de la technique.

Une prise d'essai de vin, dilué si sa teneur en sucre dépasse 150 g par litre, est traitée par du perhydrol (110 vol; 30—31 %); le mélange est concentré à chaud, en présence de pierre ponce pour accélérer la décomposition de l'oxydant. Le résidu liquide obtenu est traité à froid par la solution concentrée de l'hydrate d'ammonium ajouté en léger excès. Après la destruction de l'excès d'eau oxygénée, on additionne au liquide limpide et incolore l'acide chlorhydrique normal.

b) Mode opératoire.

Le mode opératoire comprend deux variantes suivant la teneur en sucre des vins; à partir de 50 g de sucre par litre le traitement oxydatif doit être plus énergique.

1° *Réactifs nécessaires:*

Eau oxygénée à 110 volumes, 30—31 p. 100 exempte du fer.

Pierre-ponce en grains traitée par l'acide chlorhydrique et lavée avec de l'eau distillée.

Acide chlorhydrique normal.

Hydrate d'ammonium pur, densité 0,9.

2° *Technique:*α) *Cas des vins secs ou modérément sucrés.*

Pour les vins secs ou modérément sucrés, jusqu'à 50 g de sucre par litre, la technique mise au point est la suivante: on introduit dans le ballon de Kjeldahl de 100 ml de capacité quelques grains de pierre ponce, 20 ml de vin et 10 ml d'eau oxygénée à 110 volumes; on concentre le liquide au bain de sable jusqu'à un volume de 2 à 3 ml; le ballon doit être légèrement incliné, ce qui est obtenu en posant la partie supérieure de son col sur une baguette de verre d'un gros diamètre fixée en position horizontale; il est important de protéger l'ensemble par une plaque de verre convenablement disposée et inclinée.

Après refroidissement, on ajoute dans le résidu obtenu, goutte à goutte, 3 à 4 ml ou plus, suivant les besoins, d'hydrate d'ammonium de densité 0,9 à l'aide d'une burette, afin d'obtenir un léger excès perceptible à l'odeur.

L'intensité de la réaction entre l'eau oxygénée et l'hydrate d'ammonium doit être contrôlée soit par refroidissement à l'aide de l'eau froide, soit par échauffement modéré. Faute de ces précautions la réaction sera rapide, ce qui peut amener des pertes, ou trop lente.

Après refroidissement, le liquide alcalin est additionné d'acide chlorhydrique normal en quantité nécessaire pour dissoudre le précipité des hydroxydes formés; on transvase la solution obtenue dans un ballon jaugé de 50 ou 100 ml suivant la richesse en fer qui peut être grossièrement évaluée d'après la couleur de la solution (le volume habituellement utilisé est de 100 ml). Après le lavage du ballon de Kjeldahl avec de l'acide normal, on complète le volume dans la fiole jaugée au trait à l'aide du même acide.

β) *Cas des vins riches en sucres.*

Le traitement oxydatif des vins riches en sucre (50—200 g par litre) diffère légèrement du mode opératoire exposé plus haut.

Remarquons de suite que les liquides contenant plus de 200 g de sucre par litre doivent être préalablement dilués. La prise d'essai, qui est de

20 ml de vin, est traitée par 20 ml d'eau oxygénée. La dose de l'hydrate d'ammonium est de 5 ml environ; de toute façon, il faut ajouter un excès juste nécessaire pour alcaliniser le milieu et pour précipiter les hydrates métalliques.

3^o *Essais à blanc.*

On aura soin d'effectuer les essais à blanc constitués par l'eau distillée, remplaçant le vin, et par le volume d'eau oxygénée utilisé pour les essais principaux. Après concentration à chaud, on ajoute au résidu liquide tous les réactifs. L'essai à blanc, effectué en double, doit être constant, si l'on travaille toujours dans les mêmes conditions.

Dosage électrophotométrique des traces de fer total dans les liquides obtenus après le traitement oxydatif des vins, à l'aide de l'orthophénanthroline.

a) Principe.

Une partie aliquote de la solution chlorhydrique précédente est traitée par le réducteur (hydroquinone + sulfite de sodium) en présence d'orthophénanthroline; après l'addition de l'acétate d'ammonium qui joue le rôle de régulateur du p_H , l'orthophénanthroline ferreuse prend naissance très rapidement, à p_H 4,8—6.

b) Mode opératoire.

1^o *Réactifs nécessaires.*

Solution d'hydroquinone à 2,5 p. 100 dans l'eau acidulée (10 ml d'acide sulfurique pur par litre de solution). Cette solution est conservée dans un flacon en verre jaune au frigidaire et est remplacée dès apparition du moindre brunissement.

Solution de sulfite de sodium à 20 p. 100 à partir du sulfite neutre et anhydride.

Solution aqueuse d'acétate d'ammonium à 20 p. 100.

2^o *Réduction de fer ferrique et formation du complexe coloré.*

On prélève deux prises d'essai de 20 ml chacune de la solution acide à essayer, dont le volume est habituellement de 100 ml, et on les introduit respectivement dans les fioles jaugées de 50 ml bouchées à l'émeri.

On ajoute dans chaque fiole 2 ml de la solution d'hydroquinone, 2 ml de la solution de sulfite et 1 ml de la solution de l'orthophénanthroline. On laisse pendant 15 minutes au repos; la réduction s'effectue à p_H voisin de 1—2. Après ce délai on y additionne 10 ml d'acétate d'ammonium; la coloration de l'orthophénanthroline ferreuse apparaît brusquement; on complète le volume à 50 ml avec de l'eau distillée. On procède ensuite aux mesures colorimétriques.

3° Mesures photolorimétriques — calcul des résultats.

a) Appareil photoélectrique — son étalonnage.

L'appareil utilisé par nous est un photolorimètre de *Bonét-Maury*⁷ à deux cellules. On emploie le filtre No 2 (*Wratten* No 75 bleu-vert) isolant la bande de 460 à 520 $m\mu$, avec la ligne spectrale principale de 485 $m\mu$. La densité optique est lue directement. L'alimentation de notre appareil s'effectue à l'aide d'une batterie d'accumulateurs travaillant en tampon sur un secteur de 220 volts. L'étalonnage de l'appareil est fait à l'aide d'une gamme de concentrations de fer, rapportées à 50 ml de solution, s'étendant de 0 à 500 μg . On emploie des cuves de différentes épaisseurs efficaces: 50, 20, 10, 5 mm et même 2,5 mm, nécessitant de 10 à 0,25 ml de liquide. Le travail avec les cuves est rendu commode grâce à des intermédiaires facilement interchangeables. On établit pour chaque cuve une courbe d'étalonnage en portant en ordonnée les teneurs de fer, en microgrammes contenues dans le volume de 50 ml d'essais soumis aux mesures, et en abscisse les densités optiques données par l'appareil et corrigées de la densité de l'essai à blanc correspondant. On se sert pour l'étalonnage des solutions de chlorure ferrique préparées très soigneusement à partir d'une liqueur-mère, étalonnée pondérablement.

Le système de plusieurs cuves est très pratique car il permet d'éviter les dilutions et d'augmenter la précision des mesures. Habituellement on utilise la cuve de 5 mm d'épaisseur pour les fortes teneurs de fer et celle de 50 mm sert à évaluer des quantités comprises entre 0 et 25 μg .

b) Mesures et calcul des résultats.

Pour effectuer la mesure de la densité optique d'une solution inconnue on utilise d'abord la cuve de 10 mm d'épaisseur. La densité lue donne une idée de la teneur approximative de fer; ensuite on effectue la mesure précise en utilisant la cuve dont l'épaisseur convient le mieux; on retranche de la densité optique trouvée la valeur de la densité optique de l'essai à blanc exécuté dans les mêmes conditions. En connaissant la densité optique corrigée, il est facile de calculer la teneur en fer en mg par litre de vin en se rapportant à la courbe d'étalonnage correspondante à la cuve utilisée.

Nos courbes sont dressées de telle façon qu'aux densités optiques lues correspondent des nombres de microgrammes de fer contenus dans un volume 50 ml de l'essai soumis aux mesures colorimétriques. Comme on le sait, ce volume, obtenu après l'addition d'acétate d'ammonium et de l'eau distillée, contient 20 ml du liquide acide prélevés sur 100 ml d'une solution acide de cendres; or, ces 100 ml correspondent à la prise d'essai de 20 ml de vin. En appelant n le nombre de microgrammes de fer contenu dans 50 ml de la solution examinée et correspondant à 20 ml de la solution acide des cendres, nous avons, après la transformation des microgrammes en milligrammes, la relation suivante:

$$\frac{n \times 100 \times 1000}{1000 \times 20 \times 20} = 0,25 n \text{ mg de fer par litre de vin;}$$

sous la forme générale cette relation devient:

$$\frac{100 n}{a v} = \text{mg de fer/litre}$$

où n — nombre de microgrammes de fer dans 1 ml de la solution acide des cendres du vin;

v — nombre de millilitres de la prise d'essai de vin.

c) Exactitude de la technique.

La précision moyenne de nos résultats se situe aux environs de 5 p. 100; il est difficile d'obtenir mieux puisque nous employons un appareil commercial muni de filtres et de deux cellules photoélectriques à couche d'arrêt. On sait que la sensibilité de telles cellules varie avec l'angle d'incidence et avec la température; elle est mauvaise dans la bande des ondes rouges; d'autre part, ces cellules sont infidèles aux faibles éclaircissements et présentent dans le cas des forts un phénomène de fatigue. Il se trouve que dans l'appareil de *Bonét-Maury* les cellules ont un régime thermique différent; en outre, les angles d'incidence pour la cellule de référence, se trouvant à l'intérieur de l'appareil, sont variables et, de plus, sa température est, d'une façon générale, également variable et plus élevée que celle de la cellule de travail. Dans les conditions habituelles de l'emploi de ce type de cellules, elles ne peuvent pas donner une précision inférieure à 5 p. 100.

On ne doit pas exagérer la supériorité des appareils à cellules par rapport aux meilleurs types d'appareils à comparaison visuelle surtout s'ils ne comportent pas de monochromateur; l'appareil type *Pulfrich-Zeiss*, par exemple, peut donner une précision de 1 p. 100. En principe, il est indispensable de contrôler les caractéristiques du filtre utilisé pour s'assurer que la bande de transmission correspond à celle annoncée par le fournisseur.

L'emploi d'un spectrophotomètre, qui examine le phénomène sur une longueur d'onde déterminée, permet d'obtenir une précision de $\pm 0,05$ p. 100⁸.

D'après *Mackenzie*⁹, la précision et la reproductibilité des résultats est ± 2 p. 100—3 p. 100 pour une rangée de teneurs de 10 à 200 μg contenues dans 50 ml, si l'on emploie le photolorimètre électrique d'*Evelyn*.

Notre technique permet de doser, sans dilution, grâce au jeu des cuves, des teneurs de fers s'étendant de 1,25 mg jusqu'à 75 mg par litre pour une prise d'essai de 20 ml de vin; la limite inférieure peut être reculée aux environs de 0,5 mg par litre, ce qui nécessite l'augmentation de la prise d'essai. La précision des mesures est de 10 p. 100 pour les teneurs de fer de 5 à 25 μg dans une prise d'essai et inférieure à 5 p. 100 pour les quantités dépassant 25 μg .

Domaine des applications de la technique proposée. — Ses avantages.

On conçoit aisément qu'en général la séparation et le dosage corrects du fer dans un milieu aussi complexe que le vin soient à fois difficile et laborieux.

La technique proposée permet de doser le fer rapidement, assez exactement même si l'on a recours à un photocolorimètre électrique commercial utilisant des filtres. Aucune séparation préalable, même en présence de quantités considérables d'acide phosphorique, n'est nécessaire. La sensibilité de l'orthophénanthroline, employée comme réactif principal, est suffisamment grande pour déterminer 1 mg et même 0,5 mg de fer par litre. Les prises d'essais dépassant 20 ml ne sont pas exclues ce qui élargit le domaine de l'application de la technique. En effet, elle convient à l'évaluation quantitative du fer dans les jus de fruits contenant très peu de fer. C'est le cas des jus d'orange, de pamplemousse et de mandarine renfermant 1—3 mg de fer par litre. Toutefois, la technique proposée, étant, d'ailleurs, d'une portée générale, peut être appliquée à d'autres substances pharmaceutiques, biologiques ou purement minérales.

Un des principaux avantages de notre technique consiste en sa rapidité. La durée du traitement étant fort réduite, les résultats du dosage du fer peuvent être obtenus dans une heure au minimum; de ce fait le travail en série se fait sans aucune difficulté.

Cet avantage est dû à l'utilisation du procédé du traitement oxydatif des vins par le perhydrol à chaud.

L'application de ce traitement peut être étendue à d'autres métaux.

Toutefois, à notre avis, le milieu organique simplifié, obtenu après ce traitement, ne peut être, en raison de son caractère réducteur, favorable au dosage des métaux multivalents sous leur forme plus ou moins oxydée; comme exemple, nous citerons le cas du manganèse dont la détermination colorimétrique se fait généralement sous forme de permanganate de potassium. Les essais d'orientation nous ont montré que les liquides obtenus après le traitement oxydatif des vins contiennent les substances facilement oxydées par le permanganate ce qui détermine la disparition de la coloration.

Par contre, le procédé du traitement oxydatif proposé convient parfaitement au dosage électrophotométrique de l'ion phosphorique total dans les vins. D'ailleurs, les résultats de ces recherches seront publiés prochainement.

Résumé.

Le dosage électrophotocolorimétrique des traces de fer total dans les vins au moyen de l'orthophénanthroline a été peu étudié jusqu'à présent. Sous un titre général le mémoire expose les conclusions auxquelles ont abouti diverses recherches consacrées à l'étude du dosage en question. L'application raisonnée de la méthode de *Bencze* a permis

d'établir une technique d'évaluation photocolorimétrique du fer dans les vins et les jus de fruits. Intéressante par sa simplicité et sa rapidité d'exécution, la technique en question indique le moyen de doser cet élément directement dans les liquides obtenus à partir des vins, suivant le procédé du traitement oxydatif au perhydrol. Ce traitement a permis de revaloriser le dosage du fer au point de vue de la rapidité par rapport à la minéralisation sèche, sans apporter en même temps des complications dans les manipulations analytiques et sans affecter la sensibilité et la précision de la réaction colorimétrique.

Zusammenfassung.

Die elektrokolorimetrische Bestimmung der geringen Gesamtmenngen an Eisen in Wein mit Hilfe von o-Phenanthrolin wurde bisher nur wenig untersucht. Die beim Studium dieses Verfahrens gesammelten Erfahrungen werden in Form eines allgemeinen Überblicks mitgeteilt. Die Anwendung der Methode von *Bencze* führte zur Ausarbeitung einer Arbeitsvorschrift zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens in Wein und Fruchtsäften. Diese ist wegen der Einfachheit und Geschwindigkeit ihrer Durchführung von praktischem Interesse. In der durch Oxydation des Weines mit Wasserstoffperoxyd erhaltenen Lösung kann das Eisen unmittelbar bestimmt werden. Diese Art des Aufschlusses ist besser geeignet als die trockene Veraschung, ohne die Empfindlichkeit oder die Genauigkeit der Farbreaktion zu beeinträchtigen.

Summary.

There has been little study of the electrophotocolorometric determination of the total iron content of wines by means of orthophenanthroline. Under a general title, the paper gives the general conclusions reached as a result of various studies of this determination. An intelligent application of the *Bencze* method has resulted in a photocolorimetric evaluation of iron in wines and fruit juices. Characterized by simplicity and rapidity, this technique provides a means of determining this element directly in the liquids obtained from wines after oxidative treatment with perhydrol. This procedure compares favorably with respect to speed with mineralization by the dry method, but is free from the complications in the analytical manipulations and there is no adverse effect on the sensitivity and the precision of the colorimetric reaction.

Bibliographie.

- ¹ L. Deibner, Microdosage iodométrique du fer et son application au dosage du fer dans les Vins et les Jus de Fruits. Thèse Montpellier, 1949, Paris, Dunod éditeur; Ann. Agr. No. 6, 843 (1949); Chim. Anal. **31**, 228, 253 (1949).
- ² L. Deibner, Mikrochem. **35**, 488 (1950).
- ³ L. Deibner et H. Bouzigues, Ann. Tech. Agr. I. N. R. A. **1**, 283 (1952); **2**, 301 (1953).
- ⁴ L. Deibner et H. Bouzigues, Ann. Tech. Agr. I. N. R. A. **2**, 65 (1953).
- ⁵ F. Hummel et H. Willard, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 13 (1938).
- ⁶ B. Bencze, Z. analyt. Chem. **128**, 13 (1948).
- ⁷ Bonét-Maury, C. r. soc. biol., Paris **135**, 197 (1941).
- ⁸ M. Pepi, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 111 (1946).
- ⁹ H. McKenzie, J. Proc. Royal Soc. New-South-Wales **81**, 147 (1947).

Aus den Forschungsanstalten der Gebr. Böhler & Co., A. G., Kapfenberg,
Steiermark.

Über die Bestimmung extrem niedriger Kohlenstoff-Gehalte in Stählen.

Von

L. Wetternik.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1954.)

Die Bestimmung extrem niedriger Kohlenstoffgehalte im Stahl wie auch im Ferrochrom ist in den letzten Jahren eine immer vordringlichere Forderung geworden, da verschiedene Stahlsorten durch Anwendung neuerer und neuester metallurgischer Verfahren mit Kohlenstoffgehalten unter 0,03% erschmolzen werden. So können heute z. B. chemisch beständige Stähle ohne Zusatz von Stabilisatoren, wie Tantal, Niob oder Titan, nur durch Senkung des Kohlenstoffgehaltes unter die erwähnte Grenze gegen Kornzerfall beständig gemacht werden, was insbesondere im Hinblick auf den hohen Preis des Niobs eine große Ersparnis bedeutet. Da aber diese Grenze für die Beständigkeit ziemlich scharf bei 0,03% Kohlenstoff liegt, ist es nötig, eine genaue und nicht allzu zeitraubende Methode für die Bestimmung kleiner Gehalte zu finden. Ebenso wichtig ist eine solche Kohlenstoffbestimmung bei niedrigst gekohltem Ferrochrom, da dieses Produkt bei Kohlenstofflagen unter 0,10% preislich verschieden je nach dem Kohlenstoffgehalt gehandelt wird.

Es ist leider noch immer unmöglich, eine solche Bestimmung in der für die übliche gasvolumetrische Methode nötigen Zeit von etwa vier Minuten durchzuführen, so daß man auch heute noch darauf angewiesen ist, bei der Kontrolle des Schmelzverlaufes so niedrig gekohlter Stähle die volumetrische Methode trotz geringerer Genauigkeit in diesem Bereich anzuwenden.

Daher sei ganz kurz zunächst auf diese von J. Wirtz¹ erstmalig angegebene und inzwischen von vielen Autoren verbesserte, jedoch im wesentlichen unveränderte Methode eingegangen. Sie beruht darauf, daß

die zu untersuchende Probe im Sauerstoffstrom bei geeigneter Temperatur verbrannt wird. Das Volumen der Verbrennungsgase, Kohlendioxyd mit überschüssigem Sauerstoff, wird abgemessen, die Kohlensäure dann absorbiert und aus der Volumsverminderung der Kohlendioxydgehalt des Gemisches bzw. der Kohlenstoffgehalt der Probe errechnet. Eine heute sehr weit verbreitete Form der hierzu erforderlichen Apparatur verwendet drei Gasbüretten verschiedener Größe, um die Genauigkeit der Ablesung den jeweiligen Kohlenstoffgehalten anpassen zu können. Aber noch ein weiterer Grund spricht dafür, drei Büretten zu verwenden. Es zeigt sich nämlich, daß auch 20%ige Kochsalzlösung als Absperrflüssigkeit verwendet eine wenn auch äußerst geringe Kohlendioxydaufnahme bzw. -abgabe, je nach dem Partialdruck, nicht verhindert. Wird daher in einer Serie höher gekohltes Material und gleich darauf niedrig gekohltes verbrannt, so fallen bei den ersten Bestimmungen des niedrig gekohlten Materials die Werte zu hoch aus. Eine weitere Fehlerquelle bei sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten ist die Benetzung der Bürettenwandungen und der sich daraus ergebende Nachlauf. *A. Eder*² sucht dieser Schwierigkeit dadurch zu begegnen, daß durch Einbau einer mit Hilfe eines Hahnes einschaltbaren Kapillare, der sog. „Rücklaufbremse“, die Geschwindigkeit des Ablaufes der Sperrflüssigkeit in der Absorptionspipette vermindert wird. *F. Warfield*³ überzieht die inneren Wandungen der Bürette und des Kropfes mit einem wasserabstoßenden, hauchdünnen Film eines Silicons und erreicht dadurch glattes und rasches Abrinnen der Sperrflüssigkeit und Bildung eines konvexen Meniskus. Er will damit und mit anderen Maßnahmen eine Genauigkeit von $\pm 0,004\%$ C erreichen. Nach unseren Erfahrungen läßt sich bei sorgfältiger und nicht allzu rascher Durchführung — also nicht in vier Minuten — nach *Eder* bei einer größeren Anzahl Proben die gleiche Genauigkeit erzielen. Es muß aber erwähnt werden, daß diese volumetrische Methode für Kohlenstoffgehalte unter etwa 0,02% keine befriedigenden Resultate mehr gibt. Eine Erhöhung der Einwaage über 1 g ist nicht gut durchführbar, da sonst bei gleicher Schiffchengröße die Gefahr der Verschlackung und somit die Einschließung unverbrannten Probegutes beträchtlich zunimmt, außerdem auch das benötigte Sauerstoffvolumen zu groß würde. Deshalb mußte man bisher zu gewichtsanalytischen Methoden greifen, die bei entsprechender Verlängerung der Heizzone des Ofens die Verlängerung auch des Schiffchens und somit eine Vergrößerung der Einwaage gestatten. Da jedoch die Verbrennungsgeschwindigkeit wegen der Absorption in Natronkalk oder Ascarit ein gewisses Maß nicht übersteigen darf, war die Möglichkeit der Kohlenoxydbildung nicht unbeträchtlich und mußte daher ein zusätzlicher Ofen mit Kupferoxyd- oder Platin-Asbestbeschickung eingeschaltet werden. Die lange Dauer und die nicht vermeidbare Verschlackung ließen jedoch eine betriebliche

Anwendung auch dieser Methode nicht zu. Außerdem beträgt die Auswaage selbst bei einer Erhöhung der Einwaage auf 5 g bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,02% erst 3,7 mg, was mit Rücksicht auf das Gewicht normaler Hartmannröhren und auf die Empfindlichkeit der üblichen analytischen Waagen schon etwas problematisch ist. Nebenbei sei erwähnt, daß man in Amerika versuchte, mit einem Ofen und einer größeren Anzahl von Verbrennungsrohren mehrere Proben hintereinander in das gleiche Meßgefäß zu verbrennen. Bei so niedrigen Kohlenstoffgehalten spielt aber schon das Öffnen des Rohres, um das Schiffchen einzuschieben, eine nicht unbeträchtliche Rolle. Dieser Tatsache tragen *P. Klinger*, *W. Koch* und *G. Blaschczyk*⁴ bei ihrer halbmikro-gravimetrischen Kohlenstoffbestimmung Rechnung, indem sie das Schiffchen mit der Einwaage in den kalten Rohrteil stellen, das Rohr mit einem Stopfen, durch den ein Quarzstab gasdicht geführt ist, verschließen, Sauerstoff durchleiten, bis die eingedrungene Luft verdrängt ist, und dann mit Hilfe des Quarzstabes die Probe einschieben. Bei einer Einwaage von 1 g und extrem niedrigen Kohlenstoffgehalten wird aber die Verbrennungskohlensäure hier in Mikroabsorptionsgefäßen aufgefangen und auf der Mikrowaage gewogen. Natürlich müssen die Schiffchen zuvor ausgeglüht und außerdem der Blindwert mit allen Zuschlägen bestimmt werden. Die Genauigkeit dieser Methode ist sehr groß, der Fehler beträgt nach unserer Erfahrung bei etwa 0,02% C weniger als $\pm 0,002\%$. In Tabelle 1 sind die solcherart ermittelten Resultate der Verbrennung eines 18-8-Cr-Ni-Stahles angegeben.

Eine andere, bei Krupp⁵ entwickelte Methode beruht auf der maßanalytischen Erfassung der Kohlensäure mittels Barytlauge. Diese Methode ist deshalb umständlich, weil vor der Titration das gebildete Bariumcarbonat unter Luftabschluß abfiltriert und auch die Titration unter Luftabschluß durchgeführt werden muß.

*T. D. Yensen*⁶ veröffentlichte bereits 1920 eine Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes, die auf der Verbrennung der Probe bei niedrigem Sauerstoffdruck beruht. Die Kohlensäure wird aus dem Sauerstoff-Kohlendioxid-Gemisch ausgefroren und der Sauerstoffüberschuß abgepumpt. Dann läßt man die Kohlensäure auf ein bestimmtes Volumen expandieren und mißt den sich hierbei einstellenden Druck, aus dem dann der Kohlenstoffgehalt berechnet wird. *I. E. Wells*⁷, ferner *L. A. Wooten* und *W. G. Guldner*⁸ u. a. haben diese Methode weiter entwickelt und schließlich so weit vervollkommen, daß nach diesem „Niederdruck-Verbrennungsverfahren“ ausgezeichnete Resultate mit einem Fehler von $\pm 0,0001\%$ erhalten werden. Auch in Deutschland wird dieses Verfahren in einem Forschungslaboratorium bereits für Sonderzwecke verwendet.

Tabelle 1.

% C
0,0210
0,0203
0,0213
0,0209
0,0214
0,0215
0,0204
0,0226
0,0214
0,0226

Ferner soll noch eine Methode erwähnt werden, die von *E. L. Bennet*, *J. H. Harley* und *R. M. Fowler*⁹ entwickelt wurde, im Prinzip aber auf *G. Heyne*¹⁰ zurückgeht. Es handelt sich um ein konduktometrisches Verfahren, das auf der Leitfähigkeitsänderung der Reaktionslösung gegenüber einer Barytlösung beruht, die nicht mit den Verbrennungsgasen reagierte. Diese Methode soll die einzige sein, die die Geschwindigkeit der gasvolumetrischen erreicht. Abb. 1, einem Prospekt der Laboratory Equipment Corp. entnommen, zeigt die gesamte Apparatur. Abb. 2

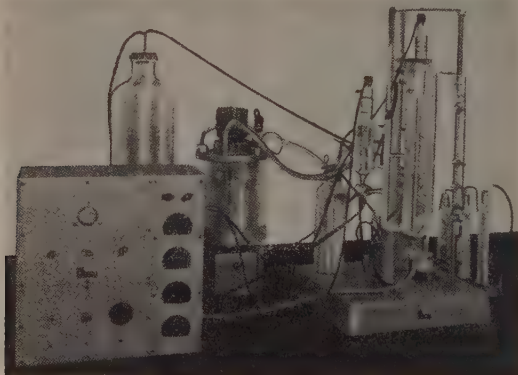


Abb. 1. Apparatur zur konduktometrischen C-Bestimmung (Ausführung: Laboratory Equipment Corp., Michigan).

zeigt das Absorptionsgefäß. Links unten tritt durch eine Glasfritte das Sauerstoff-Kohlendioxidgegemisch in die Barytlaug ein. Oben befindet sich ein Elektrodenpaar. Durch entsprechende Führung des Gasstromes wird eine gute Durchmischung erreicht. Das rechte Leitfähigkeitsgefäß dient zur Vergleichsmessung und ist mit unverbrauchter Barytlaug beschickt. Beide Gefäße sind Doppelmantelgefäße, die mit Hilfe eines Ultrathermostaten auf $30^\circ \pm 0,1^\circ$ gehalten werden. Die Veränderung der Leitfähigkeit in beiden Zellen wird mit Hilfe einer Röhrenbrücke, deren Schaltung aus Abb. 3 hervorgeht, gemessen. Die Kompensation wird dabei mit einer Oszillographenröhre ermittelt. Diese Methode soll sich besonders für Kohlenstoffgehalte unter 0,05% eignen und dabei mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0005\%$ arbeiten.

Der Anreiz, eine Kohlenstoffbestimmung auf maßanalytischem Wege durchzuführen, ist natürlich sehr groß. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, sehr geringe Mengen Kohlendioxid in einem recht bedeutenden Sauerstoffüberschuß auf diesem Wege zu erfassen. Das erste bekannte Verfahren war das früher erwähnte Barytverfahren der Firma Krupp.

Dieses konnte sich wegen der Umständlichkeit seiner Durchführung aber nicht recht durchsetzen. Die Fortschritte der Elektrochemie auf dem Gebiet der Analytik ließen jedoch schon vor einigen Jahren den Gedanken aufkommen, durch potentiometrische Endpunktbestimmung zum Ziel zu kommen.

Die größte Schwierigkeit bei der potentiometrischen Anzeige besteht darin, daß stärker alkalisch gehaltene Barytlösungen bei Einleiten von wenig Kohlendioxyd nur eine fast unmeßbare Änderung des Potentials einer Indikator-elektrode gegenüber der Bezugs-elektrode bewirken. Es tritt also kein „Sprung“ ein. Wählt man aber eine sehr schwache Barytlauge, dann ist bald der Neutralpunkt erreicht und Kohlendioxyd geht verloren. W. Oelsen, H. Haas und G. Graue¹¹ haben nun gefunden, daß dann ein deutlicher „Sprung“ eintritt, wenn man

der Lösung Bariumchlorid als Leitsalz und außerdem eine kleine Menge Wasserstoffperoxyd zusetzt. Abb. 4 zeigt die Empfindlichkeit der Titration einer angesäuerten Lösung, die die erwähnten Zusätze enthält, mit Baryt-

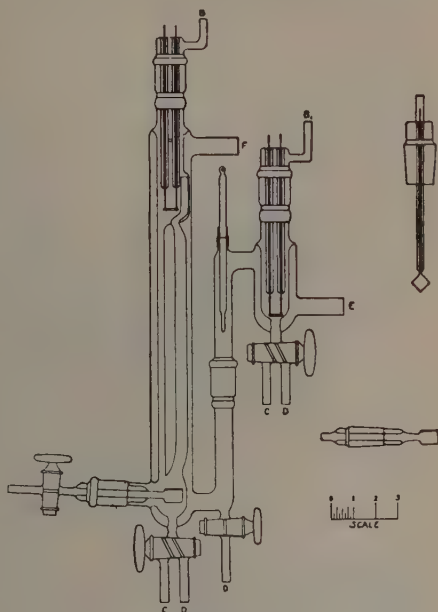


Abb. 2. Absorptionsgefäß zur konduktometrischen C-Bestimmung.

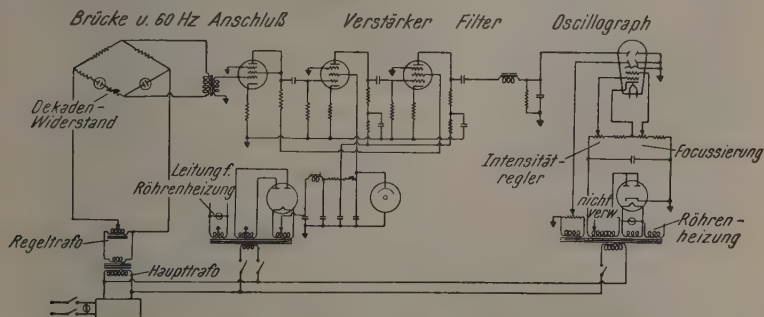


Abb. 3. Leitfähigkeitsbrücke zur konduktometrischen C-Bestimmung.

lauge. Es tritt ein sehr deutlicher Sprung ein, der seinen höchsten Wert bei einem Potential Null der Indikatorelektrode gegen die n-Kalomelektrode erreicht. Bei diesem Punkt ist die Lösung aber noch hinreichend alkalisch,

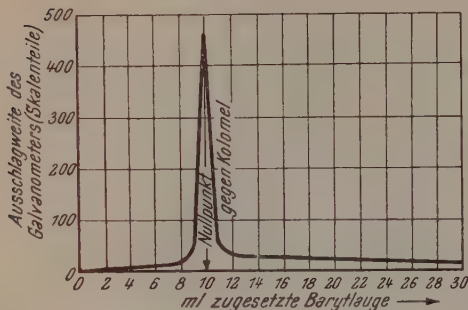


Abb. 4. Empfindlichkeit der Titration einer angesäuerten Lösung (nach Oelsen).

um angebotenes Kohlendioxyd zu absorbieren. Man braucht also lediglich das Potential auf etwa Null einzustellen, während der Verbrennung durch Zugabe von Barytlauge die Lösung auf diesem Potential zu halten und dafür zu sorgen, daß nach Beendigung der Verbrennung das Ausgangspotential erreicht wird.

Schon 1938 berichteten *L. Szebellédy* und Mitarbeiter¹² über coulometrische

Titrationen verschiedener Substanzen, so unter anderem von Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge usw. Das Wesen dieser Titrationsart besteht darin, daß, da nach dem *Faradayschen* Gesetz 96500 Coulomb dem Um-

satz eines Grammäquivalents entsprechen, die zur Titration benötigte Ionenmenge in der Lösung elektrolytisch erzeugt wird. So wird z. B. eine Säure so titriert, daß ein neutrales Salz, wie z. B. Natriumsulfat, bei Trennung des Anodenraumes vom Kathodenraum durch ein Diaphragma, elektrolytisch zerlegt wird, wobei an der Kathode eine dem durchgeschickten Strom äquivalente Menge NaOH entsteht. Nach *Szebellédy* wird der Endpunkt mit einem Indikator bestimmt. Die durchgeschickte Strommenge wird mit Hilfe von Silbercoulometern gemessen. Die Entwicklung von elektrischen Präzisionsinstrumenten macht jedoch heute die Verwendung von Coulometern überflüssig, da man Ströme bis herunter zu 10^{-10} Ampere bereits hinreichend genau mit derartigen Instrumenten messen

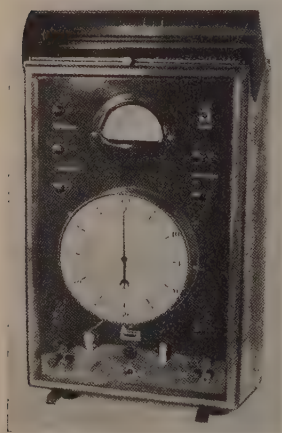


Abb. 5. Elektrischer Teil der Ströhlein-Apparatur (Außenansicht).

kann. *Oelsen* und Mitarbeiter haben, soweit uns bekannt, erstmalig das coulometrische Titrationsverfahren mit potentiometrischer Endpunktsanzeige kombiniert und ersetzen die Titration mit Barytlauge

und einer geeigneten Vorratsbürette durch eine elektrolytische Erzeugung der Barytlauge.

Auf Grund dieser Arbeiten bringt die Firma Ströhlein & Co. in Düsseldorf eine Apparatur in den Handel, deren elektrischen Teil Abb. 5 wiedergibt. In dem Kasten ist eine große Stoppuhr eingebaut, deren Ein- und Ausschaltung mit dem Elektrolysenstrom gekoppelt ist. Ferner ist ein Milliampereometer mit zwei Meßbereichen angebracht. Durch einen grob- und einen feinregulierenden Widerstand läßt sich der Elektrolysenstrom sehr genau einstellen. Dieser selbst

wird über eine Gleichrichteranlage, die ebenfalls eingebaut ist, dem Wechselstromnetz entnommen. Zwei Buchsen ermöglichen aber auch den Anschluß an ein Gleichstromnetz. Außerdem ist ein Spiegelgalvanometer für die potentiometrische Nullpunktsanzeige vorgesehen, das einen Lichtstrahl auf eine Mattscheibe mit Skala wirft, die ihrerseits in einem Spiegel abgebildet wird, der nach Belieben geneigt werden kann. Den Aufbau des Absorptionsgefäßes zeigt Abb. 6 (rechts). In das Gefäß ragt ein Gaseinleitungsrohr, das durch eine schräggestellte Fritte abgeschlossen wird, um den Gasstrom, zwecks rascherer Absorption, in

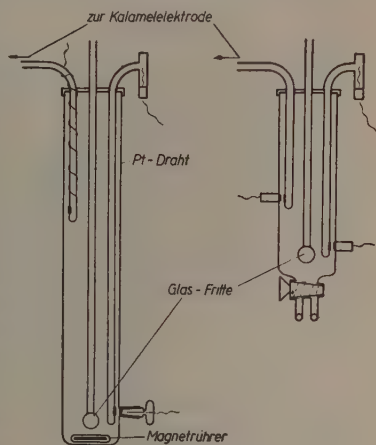


Abb. 6. Neues und altes Absorptionsgefäß der Apparatur nach Oelsen.

möglichst kleinen Blasen austreten zu lassen. Von den beiden in verschiedener Höhe angebrachten kleinen Platinelektroden dient die untere als Kathode für die Barytlaugenentwicklung, die obere als Indikator-elektrode. Ein durch eine Porzellanfritte abgeschlossenes Glasrohr, das in seinem oberen Teil einen Platindraht als Anode trägt, ragt bis zur unteren Elektrode und dient als Anodenraum. Ein ebenfalls mit einer Porzellanfritte abgeschlossener Stromschlüssel, der bis zur oberen Elektrode reicht, verbindet die Reaktionslösung mit der Kalomelektrode. Der am Boden des Gefäßes angebrachte Doppelweghahn dient zum Füllen aus einem Standgefäß bzw. zum Entleeren.

Als Verbrennungsapparatur dient die übliche, mit Kontaktofen und Chromsäurevorlage zur Schwefeldioxydabsorption. Zum Einführen des Schiffchens in den Ofen dient die früher beschriebene Vorrichtung. Der Sauerstoff wird in üblicher Weise nach Durchströmen eines Kontaktofens mit Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt und getrocknet.

Dieses Schwanken ließ sich dadurch beseitigen, daß als Indikatorelektrode nicht mehr die in der Gefäßwandung angebrachte, sondern ein Platindraht verwendet wurde, der, um den Stromschlüssel in einem dünnen Gummischlauch (Ventilschlauch) herumgewickelt, sich nur mit seinem untersten, etwa 10 mm langen blanken Teil an die Fritte des Stromschlüssels anschmiegte. Dann wurde das Gefäß umgebaut und ihm die in Abb. 6 (links) gezeigte Form gegeben. Dadurch wurde erreicht, daß die Blasen nun einen Weg von 170 mm gegenüber früher 100 mm zurückzulegen hatten. Im Max-Planck-Institut wird ein Gefäß mit flachem Boden und einem Magnetrührer verwendet, der die Blasen zwingt, ihren Weg spiralenförmig nach oben zu nehmen. Daher wurde das neue Gefäß ebenfalls mit einem Magnetrührer ausgerüstet. Jetzt konnten zwar schon weit bessere Ergebnisse erzielt werden, jedoch war von einer befriedigenden Genauigkeit noch keine Rede. Die Ursache lag darin, daß das Potential zwar nicht mehr schwankte, sich aber dauernd nach der „sauren“ Seite weiterbewegte. Dadurch war der Endpunkt der Titration sehr schwer festzustellen. Bei der systematischen Überprüfung stellte sich folgendes heraus: Die Bariumchloridlösung des Stromschlüssels diffundierte, wenn auch nur spurenweise, in die Absorptionslösung und bewirkte so einen Teil dieser Potentialverschiebung. Diese Diffusion konnte durch kräftige Gelatinierung der Bariumchloridlösung im Stromschlüssel vollkommen verhindert werden. Sobald jedoch das Anodenröhrchen eintauchte, wanderte das Potential abermals. Nach der Bedienungsvorschrift wird das Anodenröhrchen zuerst mit einer kleinen Menge aufgeschlemmtem Bariumcarbonat beschickt und dann die Bariumchloridlösung eingefüllt. Man trifft diese Maßnahme, um die Diffusion des bei der Elektrolyse stark sauer werdenden Anolyten zu vermeiden. Trotzdem scheint die Diffusion rascher vor sich zu gehen als die Reaktion mit dem aufgeschlemmten Bariumcarbonat. Wir haben daher das Anodenröhrchen außen über der Fritte mit Kollodium überzogen und konnten dadurch vollkommene Potentialkonstanz erreichen. Es muß nur darauf geachtet werden, daß der Überzug nicht zu stark ausfällt, da sonst der Widerstand so groß wird, daß nur mehr eine sehr geringe, nicht mehr ausreichende Stromaufnahme möglich ist. Schließlich konnte festgestellt werden, daß die Wasserstoffperoxydzugabe ebenfalls die Potentialkonstanz beeinflusst. Es erwies sich als günstig, alle 4 bis 5 Stunden einen Tropfen 15%iges Wasserstoffperoxyd zuzusetzen. Bei Einhaltung all dieser Maßnahmen war eine einwandfreie Potentialkonstanz zu erreichen.

Nun wurden die Bedingungen für die Durchführung der Analyse festgelegt. Zunächst mußte abermals eine Kurve nach Abb. 4 aufgenommen werden. Zu diesem Zweck wurde eine nach Vorschrift ange-setzte Absorptionslösung mit Phenolphthalein versetzt und so lange

Bariumhydroxyd elektrolytisch erzeugt, bis die Lösung intensiv rot, also der p_H -Wert von etwa 8,3 deutlich überschritten war. Nun wurde 0,01-n Salzsäure in Portionen von 0,2 ml aus einer Mikrobürette zugesetzt (s. Abb. 8) und immer die Differenz der mV-Anzeigen eingetragen. Der Farbumschlag von Rot auf farblos trat bei 81,5 mV ein ($p_H \sim 8,3$). Nun wurde Bromthymolblau zugesetzt; der Farbumschlag nach Gelb trat bei 176 mV ein (p_H -Wert ~ 6). Demnach muß der Titrationsendpunkt etwa bei 80 mV eingestellt werden, um zu verhindern, daß Kohlendioxyd

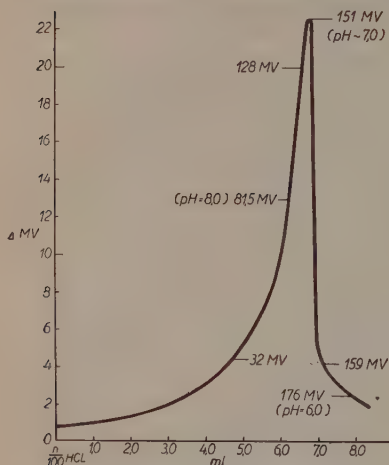


Abb. 8. Empfindlichkeit der Titration einer Barytlauge (eigene Messungen).

unabsorbiert durchgeht. Andererseits soll dieser Punkt aber so liegen, daß die Anzeige noch genügend empfindlich ist, sich also noch im aufsteigenden Ast der Kurve befindet. Auch muß gegen die „saure“ Seite hin ein gewisser Spielraum bleiben, weil man ja mit einem alkalischen Medium titriert, also den gewählten Endpunkt überschreiten muß, um dann durch Einschalten des Stromes die Lösung auf den Endwert (in mV) zurückzuholen. Es ist nämlich praktisch unmöglich, den Titrationspunkt dauernd durch Bariumhydroxydentwicklung ausreichend zu halten, da die Kohlendioxyd-anlieferung viel zu ungleichmäßig erfolgt. Es ist daher notwendig, den Kohlenstoffgehalt der Probe annähernd zu kennen, was bei gänzlich

unbekannten Proben am besten durch eine orientierende volumetrische Kohlenstoffbestimmung erreicht wird. Daraus errechnet man sich dann, wieviel mA-Sekunden für die Titration nötig sein werden und entwickelt so viel Bariumhydroxyd vor, daß zur Endtitration höchstens 2000 mA-Sekunden (= 200 Sekunden bei 10 mA) benötigt werden. Um sicher im alkalischen Gebiet zu bleiben, gaben wir anfänglich immer 2 Tropfen Phenolphthalein zur Absorptionslösung. Es ist am besten, das Potentialbereich zwischen 15 und 30 mV für den Endpunkt zu wählen. Die Technik der Verbrennung selbst (Temperatur, Art der Schiffchenfüllung und Zuschläge, sowie Führung des Sauerstoffstromes) ist die gleiche wie bei anderen Methoden. Selbstverständlich muß das Schiffchen im Sauerstoffstrom ausgeglüht und in einem mit Natronkalk beschickten Exsikkator erkalten gelassen werden. Ebenso müssen die Blindwerte der Zuschläge und der ausgeglühten Schiffchen genau bestimmt werden.

Tabelle 2.

	% C	
	gef.	Mittelwert
Stahl I (siehe Tabelle 1) (0,0213% C) 18-8-Cr-Ni-Stahl	0,0215 0,0188 0,0198 0,0226 0,0202 0,0189	0,0206
Stahl II 18-20-3-2-Cr-Ni-Mo-Cu-Stahl	0,0216 0,0188 0,0209 0,0224	0,0216
Stahl III 18-8-Cr-Ni-Stahl	0,0343 0,0344 0,0325	0,0337
Stahl IV 18-8-Cr-Ni-Stahl	0,0425 0,0426 0,0448	0,0433
Stahl V 18-8-Cr-Ni-Stahl	0,0478 0,0482 0,0489	0,0483
Stahl VI 18-8-Cr-Ni-Stahl	0,0237 0,0231 0,0229	0,0232
Iron by Hydrogen Merck-Präp. Nr. 50480	0,0152 0,0141 0,0147	0,0146
Eisenpulver DPG-Verfahren H ₂ -reduziert (für Zuschlag)	0,0077 0,0076 0,0076 0,0079 0,0088 0,0078 0,0076	0,0077
Sn (für Zuschlag)	0,0019 0,0013 0,0016 0,0014 0,0016	0,0016
Sonderweicheisen	0,0189 0,0175 0,0184 0,0170 0,0177 0,0164 0,0171	0,0174

Ausführung der Bestimmung.

Die Probe wird im ausgeglühten Schiffchen in den kalten Teil des Rohres eingesetzt, dieses verschlossen, hierauf nach etwa einer Minute das Potential, wenn nötig durch Einschalten des Elektrolysenstromes, auf etwa 15 bis 30 mV gebracht und die Konstanz dieser Einstellung kontrolliert. Dadurch wird die eingebrachte Luftkohensäure berücksichtigt. Nun wird durch abermaliges Einschalten des Stromes mit so viel mA-Sekunden Bariumhydroxyd vorentwickelt, daß zur Endtitration nur etwa 2000 mA-Sekunden nötig sind. Darauf wird die Probe eingeschoben und unter genauer Beachtung aller für eine einwandfreie Verbrennung nötigen Bedingungen verbrannt, am Potentiometer nachgemessen, ob 120 mV nicht überschritten wurden bzw. bereits Konstanz der Anzeige eingetreten ist. Ist dies der Fall, so wird durch Einschalten des Elektrolysenstromes auf den früher festgelegten Endpunkt von 15 bis 30 mV zurücktitriert. Meistens verwendet man eine Stromstärke von 10 mA, nur bei Proben mit mehr als 0,05% C werden zur Vorentwicklung 20 mA angewandt. Zur Endtitration sollen aber immer 10 mA verwendet werden. Die Berechnung des Kohlenstoffgehaltes erfolgt nach folgender Formel:

$$\frac{12 \times \text{verbrauchte Coulomb}}{2 \times 96,5} = \text{mg C}$$

oder auf Ampere und Einwaage bezogen nach der Gleichung

$$\frac{\text{Sekunden} \times \text{Ampere} \times 0,0062}{\text{g Einwaage}} = \% \text{C.}$$

Dies ergibt für 1 g Einwaage und 10 mA einen Faktor von 0,000062.

Einige Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen.

Nach diesen Ergebnissen kann die coulometrische Methode als eine ausreichend zuverlässige Methode zur Bestimmung kleinster Kohlenstoffgehalte bezeichnet werden.

Zusammenfassung.

Extrem niedrige Kohlenstoffgehalte im Stahl zu bestimmen, ist mit einer Anzahl von Methoden nur unvollkommen oder nur auf umständlichem Wege zu erreichen. Am geeignetsten erscheinen die konduktometrische und die coulometrische Methode. Bei der Untersuchung der letzteren wurden auftretende Fehler aufgezeigt und beseitigt, so daß mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002\%$ gerechnet werden kann.

Summary.

Extremely low carbon contents in steels can be determined only partially or by cumbersome ways in a number of methods. The coulometric and conductometric methods seem the most suitable. The study of these revealed

the existence of errors which were removed so that an accuracy of $\pm 0.002\%$ can be expected.

Résumé.

Pour doser des teneurs extrêmement faibles de carbone dans l'acier, on ne connaît qu'un certain nombre de méthodes imparfaites ou d'exécution délicate. Les procédés conductométriques et coulométriques paraissent les plus convenables. Par emploi de ces dernières, on a mis les erreurs en évidence et on les a éliminées de sorte qu'on peut atteindre une précision de $\pm 0,002\%$.

Literatur.

- ¹ *J. Wirtz*, Stahl und Eisen **33**, 449 (1913).
- ² Prospekt der Fa. Klees, Düsseldorf, über den C-Bestimmungsapparat nach *A. Eder*.
- ³ *F. Warfield*, Analyt. Chemistry **24**, 889 (1952).
- ⁴ *P. Klinger*, *W. Koch* und *G. Blaschczyk*, Techn. Mitt. Krupp, A, Forsch.-Ber. **3**, 255 (1940).
- ⁵ Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2, S. 23.
- ⁶ *T. D. Yensen*, Trans. Electrochem. Soc. **37**, 227 (1920).
- ⁷ *J. E. Wells*, J. Iron Steel Inst. **166**, 113 (1950).
- ⁸ *L. A. Wooten* und *W. G. Guldner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 835 (1942).
- ⁹ *E. L. Bennet*, *J. H. Harley* und *R. M. Fowler*, Analyt. Chemistry **22**, 445 (1950).
- ¹⁰ *G. Heyne*, Techn.-wissenschaftl. Abhandl. d. Osram-Gesellschaft, 6. Bd., S. 163.
- ¹¹ *W. Oelsen*, *H. Haas* und *G. Graue*, Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 225 (1951).
- ¹² *L. Szebellédy* und *Z. Somogyi*, Z. analyt. Chem. **112**, 313, 323, 332, 391, 395, 400 (1938).

Research and Development Department, British Enka Limited, Aintree,
Liverpool 9.

The Quantitative Collection and Recovery of Silica Using an Ion-Exchange Column.

By

E. G. Brown and T. J. Hayes.

With 2 Figures.

(Received April 21, 1954.)

The determination of soluble silicates using the yellow silicomolybdate complex or by reduction of this complex to molybdenum blue is a method capable of wide application. The direct use of this method on complex organic mixtures is not, however, feasible and a method of separation of silica or removal of organic interference is necessary. During the course of an investigation requiring the determination of microgram quantities of silica in such circumstances, the authors have studied the separation and recovery of silica using an ion-exchange technique and shown it to be quantitative. The method has been successfully applied to the determination of silica in sodium alginate solutions but was unsuccessful in the separation of silica from sodium hydroxide solutions containing hemicellulose.

Ion-exchange methods for the separation of interfering radicals prior to the colorimetric determination of silica have been published¹⁻⁴ but in these cases the interference, e. g. chromium, is removed on a cation-exchange resin and silica is determined in the effluent liquor. In the circumstances of interference by non-ionic or non-exchangeable material, however, the silicate ion would have to be collected on an anion-exchange resin and then recovered by treatment of the resin with a suitable liquid, with final determination on an aliquot portion of the effluent. Strongly basic anion-exchange resins recommended for the removal of silica from water for use in high-pressure boilers include Amberlite IRA-400⁵ and more recently, Amberlite IRA-410⁶. No study of the application of these resins to the quantitative collection and recovery of microgram amounts of silica has been published, but during the course of our work

in this field an abstract was published of the results of *Honda*⁷, who used an Amberlite IRA-410 column impregnated with alizarin yellow *R* to collect silica. *Honda* concluded that hydrochloric acid and carbon dioxide strongly affect silica exchange; the abstract gives no details as to whether quantitative recovery was attempted. *Osmun* and *Wirth*⁸, in large scale work on the purification of water, reported difficulty in the regeneration step in removing retained silica from the strongly basic anion-exchange resin Dowex 2 by means of 0.5 N sodium hydroxide at room temperature. Satisfactory results were, however, obtained at 35° C on prolonged contact (1½ hours). These workers also concluded that carbon dioxide at high temperatures removed silica much more readily than at low temperatures.

The present work was limited to the use of Amberlite IRA-400, as this material is available in an analytical grade. No study was made as to the form in which the silicate ion was bound by the resin, although there is considerable evidence⁶ that silica is adsorbed as a univalent and not as a bivalent ion on Amberlite IRA-410 and that the process is not a simple ionic exchange reaction. Many variations of the molybdenum blue method for determining the eluted silica are available; the method chosen was that due to *Milton*^{9,10}, which proved extremely satisfactory.

Preliminary Investigations.

Column Design.

Initially a wax coated burette was used as the column but the abrasive properties of the resin granules on back flushing and settling caused penetration of the wax film with subsequent attack of caustic soda on the glass. Various forms of plastic columns were then made, using both polyethylene and polyvinyl chloride. The following column design illustrated in Fig. 1, was adopted for preliminary experiments.

A polyethylene tube was sealed at the lower end by a wax-impregnated rubber bung. A length of thin polyethylene tubing was inserted to reach the upper surface of the bung, the tubing being bent into an elongated "S" shape so that when a polyethylene capillary jet and screw clip were attached to the end of the tubing, the lower end was about 2 cm above the prospective level of the resin (about 20 cm high). This device ensured that the resin was always covered by liquid and enabled the determination to run without constant supervision. A fine mesh of platinum wire was inserted over the rubber bung inside the column,

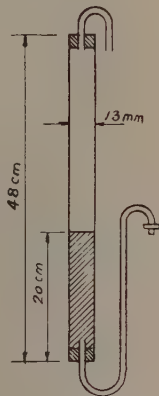


Fig. 1. Ion-Exchange Column.

to prevent resin passing through the narrow tube and blocking the jet. This device was effective if the very fine material contained in the resin was removed before use. A polyethylene beaker was used to collect the eluted silica. This beaker was covered by a close-fitting plastic watchglass, centrally bored to accommodate the column tap.

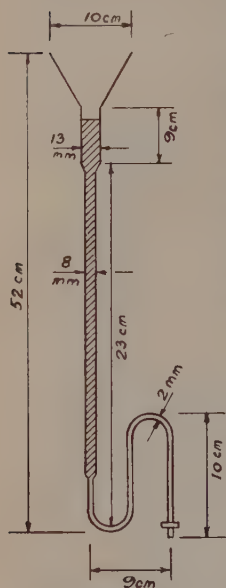


Fig. 2. All Polyethylene Ion-Exchange Column.

At a later stage a semi-micro column constructed entirely of polyethylene was made. The construction and dimensions of this are shown in Fig. 2. This column construction proved more satisfactory in that there was no risk of contamination from rubber tubing or bung. As the resistance of this column to liquid flow when filled with resin was somewhat high, it was not possible to use the side syphon device described above and the flow was controlled directly at the outlet by a screw clip.

Purification of the Resin.

Preliminary experiments showed that Amberlite IRA-400 resin (Analytical Grade) as supplied by the manufacturer contained enough silica to yield unmanageable blank values. The same was true of Amberlite IRA-410 resin, which is not supplied in analytical grade form.

After some unsuccessful attempts to remove this silica with sodium hydroxide solution, the following method of resin purification proved effective.

Convert 30 g of the basic form of the resin to the sulphate form by addition of a small volume of 2 N sulphuric acid. This is conveniently indicated in the case of IRA-400 by a colour change from dark-brown to yellow. Add 100 ml of 0.5 N sulphuric acid and 0.5 g of sodium molybdate. Heat the slurry to 80° C with constant stirring and maintain at this temperature for 15 minutes. The presence of ionic silicate is shown by the intense yellow hue of the supernatant liquor. Decant off this liquor and wash the resin thoroughly with distilled water. Suck as dry as possible on a Gooch crucible (containing no asbestos) and store in the sulphate form. When required, treat the resin with 10 per cent *w/v* sodium hydroxide solution, wash and air-dry.

If the presence of insoluble silica is suspected, this may be removed by overnight treatment with 40 per cent hydrofluoric acid of reagent quality. The resin is then thoroughly washed with water and converted into the basic form.

The resin was used in the particle size as supplied by the manufacturers.

Proposed Method Applied to Pure Silicate Solutions.

Reagents.

All solutions except the sulphuric acid were stored in polyethylene bottles. As supplied, the bottle caps usually have foil-covered cork inserts. These were removed and replaced by wax inserts. Labels may be fixed by plastic adhesive tape. All water used must be of very low silica content — twice distilled water obtained from a good primary source and stored in polyethylene proved satisfactory.

The following reagents are required in addition to those detailed by *Milton*⁹.

Standard silica solution (from sodium metasilicate): Analyse a quantity of pure sodium metasilicate (B. D. H.) for silicate content¹¹. Calculate the quantity of material required to give 100 mg of silica and dissolve in a small quantity of water. Make up to 500 ml in a standard flask. One ml of this solution is equivalent to 200 μg SiO_2 . Discard this solution after a week.

Sodium hydroxide 2.5 N: Dissolve 50 g of sodium hydroxide (Judactan Grade) in 500 ml of distilled water. Standardise to 2.5 N by titration with standard acid.

Preparation of Silica Calibration Curve.

From the standard solution of silica (1 ml $\equiv$ 200 μg) prepare dilute working solutions of 1 ml $\equiv$ 8 μg and 10 μg SiO_2 respectively. Use suitable aliquots of these solutions to prepare a standard curve covering the range 0–32 μg of silica, using the general procedure of *Milton*⁹. For the present work, a Spekker Absorptiometer Model H 560 was used, in conjunction with Ilford spectrum orange 607 filters and a 1-cm cell.

Heating was continued for 12 minutes and the absorption then measured after 6 minutes, as distinct from *Milton*'s recommendations.

Preparation of the Column.

In the study of the collection and recovery of silica solutions the column illustrated in Fig. 1 was used.

Transfer 15 g of purified resin to the column. To remove fines the resin may be back-flushed in the column. Allow the column to drain to syphon level, then add 40 ml of 10 per cent *w/v* sodium hydroxide solution and allow to flow through the resin at a rate not greater than 3 ml per minute. When all the alkali has passed through, wash with successive quantities of distilled water until 100 ml of effluent requires less than 0.2 ml of 0.1 N hydrochloric acid for neutralisation to the bromothymol blue end-point.

Procedure.

Take a suitable aliquot of standard dilute silica solution (1 ml $\equiv$ 10 μ g) containing between 40 and 200 μ g of silica. Adjust the p_H if necessary to between 8 and 10 and introduce into the column, making the flow rate 2–3 ml per minute. When this solution has passed through, wash with two 25-ml portions of distilled water at 5-ml per minute to clear the column of the original solution. Pipette 25 ml of 2.5 N sodium hydroxide solution into the column and replace the glass waste beaker by an 80-ml polyethylene beaker covered by a plastic watch glass. Allow the alkali to flow through at 2 ml per minute. When the flow stops, wash with a further 50 ml of distilled water. Remove the watch glass when the flow stops and wash it with a little distilled water. Add from a burette 6.5 ml of 10 N sulphuric acid to the effluent and cool. Transfer to a 100-ml standard flask and make up to the mark. Pipette a 6-ml aliquot of this solution into a dry stoppered test-tube and carry out a silica determination. During the exchange reaction carry out a blank determination by pipetting 25 ml of 2.5 N sodium hydroxide solution into a polyethylene beaker, diluting to 70 ml, adding 6.5 ml of 10 N sulphuric acid and determining silica.

The resin may now be back-flushed and after washing is ready for the next determination.

Results.

Table I shows the recoveries obtained on various solutions of metasilicate.

Table I. Collection and Recovery of Silica from Amberlite IRA-400, using sodium metasilicate standard.

SiO ₂ present* μ g	SiO ₂ concentration present p. p. m.	SiO ₂ found* μ g	Difference μ g
200	10	202	2
200	10	200	nil
200	10	201	1
180	10	179	— 1
180	10	177	— 3
150	10	159	9
140	10	136	— 4
100	5	100	nil
100	5	102	2
90	5	90	nil
80	5	83	3
50	3	53	3
40	3	43	3
40	3	42	2
40	3	41	1

* Results corrected for blank reading.

Discussion.

Preparation of the Calibration Curve.

Two calibration curves were made, using sodium fluosilicate and sodium metasilicate respectively as standards. These curves were practically identical in slope, being straight lines passing through the origin.

Use of Sodium Fluosilicate.

A large part of the preliminary work was done using sodium fluosilicate as a standard. The method is applicable to both silicate and fluosilicate solutions but does not distinguish between them. The recovery results with fluosilicate were obtained before the method was standardised and are not reported.

Purity of Reagents.

The reagents used in this method must be of the highest available purity, so as to limit the blank readings to the lowest possible value. The sodium hydroxide solutions used for elution is the largest source of extraneous silica. Various sources of reagent grade caustic soda were tried; most of these contained silica of the order of 50 p. p. m. but we succeeded in finding a source containing about 5 p. p. m.*. Using this sodium hydroxide the total blank value may be reduced to less than 0.06 of a Spekker drum reading. Potassium hydroxide and lithium hydroxide were also considered but were found to have very high silica contents. Elution with sodium chloride gave a colour interference effect, as also noted by *Kenyon* and *Bewick*¹² in the determination of silica in alkalies. A 2.5 N solution of sodium hydroxide was found to give the best elution compatible with speed and blank reading.

Effect of Order of Addition of Reagents.

In the above preliminary recovery study, sulphuric acid is added to the alkaline effluent after elution is complete. In a blank determination, addition of sulphuric acid to sodium hydroxide gives appreciably lower results than addition in the reverse order if the solutions are not initially diluted with water; typical figures were 0.055 and 0.080 of a drum reading respectively. However, if the caustic soda solution is diluted to about 70 ml before acid is added, blank results are the same, being at the higher level. *Kenyon* and *Bewick*¹² have studied some aspects of this problem.

In the application of the procedure to alginate solutions, it was found more convenient to allow the alkaline effluent to flow into sulphuric acid during the actual elution.

* This sodium hydroxide was marketed by the General Chemical and Pharmaceutical Co. Ltd., under the name of Judactan A. R.

Column Design.

Some difficulty was experienced during the development of the procedure due to high silica recoveries. It was found that the alkali tended to attack the rubber bung and any rubber tubing on the apparatus, extracting some material which gave a false molybdenum blue reaction. This source of error was eliminated by using a wax-impregnated bung and polyethylene jet. An all plastic column without any rubber or glass connections was still more satisfactory, and this was used in the further application of the procedure in the analysis of alginate solutions.

Precision of Results.

The results shown in Table I show satisfactory collection on and recovery from Amberlite IRA-400 resin of amounts of silica ranging from 40 to 200 μg .

The size of the column (Fig. 1) and the quantity of resin used in the above experiments result in a final volume of effluent which must be made up to 100 ml. As only a 6-ml aliquot of this solution is taken for the silica estimation, an unfavourable conversion factor is involved. As a measure of the degree of precision to be expected under these circumstances, eight determinations of silica were carried out directly on a solution of metasilicate of known concentration. The results are shown in Table II and show satisfactory precision, with a standard deviation of 1.6 μg of silica.

Table II. Precision of silica determination.

Present 110 μg SiO_2 in 100 ml. 6 ml taken for determination.

Found μg SiO_2 : 109, 110, 109, 107, 110, 109, 112, 111 (Mean 110).

Application of the Method to the Determination of Traces of Silica in Sodium Alginate Solutions.

A procedure was required for the determination of small amounts of soluble silica in commercial sodium alginate solutions. Silica cannot be determined directly in such solutions since under conditions suitable for the formation of silicomolybdate free alginic acid is precipitated, and since reduction of the molybdate reagent also occurs. *Williams and Johnson*¹³ have observed that the polygalacturonic acid, pectic acid, passes unchanged through an anion-exchanger of weakly basic type due to the large dimensions of the anion involved. *Samuelson and Gärtner*¹⁴ have separated low molecular weight anions such as trithiocarbonate and sulphide from the high molecular weight anion cellulose xanthate by a similar procedure using a strongly basic anion-exchange resin. It was found that the polyuronic acid alginic acid also behaved

similarly, and traces of silica contained in a sodium alginate solution could be collected on Amberlite IRA-400, the alginate passing through unchanged. The silica was then recovered by elution as usual with sodium hydroxide solution.

Method.

In the determination of silica in sodium alginate solutions the column illustrated in Fig. 2 was used. 15 g of purified resin, which was used in the particle size as supplied by the manufacturers, were used to pack the column. A particle size from 0.2 mm to 0.4 mm was also satisfactory.

Procedure.

Take a volume of filtered sodium alginate solution containing between 10 and 250 μg of silica. At a concentration of 4 g/l sodium alginate this amounted to 25 ml. The solution should be at p_{H} 8–10. Allow the solution to percolate through the resin at a flow rate not greater than 4 ml per minute. When this solution has flowed through to resin level, wash with three successive portions of 25 ml of distilled water. Displace the silica from the resin by rapidly pipetting 10 ml of 2.5 N sodium hydroxide solution into the column and collect the effluent in a polyethylene beaker containing 2.8 ml of 10 N sulphuric acid. Wash the column with two 15-ml portions of water. Stir the effluent with a plastic rod, transfer to a 50-ml volumetric flask, and make up to volume. Determine the silica content of a 6-ml aliquot of this solution according to *Milton*. Carry out a blank determination on all the reagents simultaneously.

Table III. Recovery of silica in the presence of 0.100 g (25 ml) of alginic acid as sodium alginate.

A. Silica as metasilicate.

Silica added μg	Total silica present		Total silica found	
	μg	p. p. m. (w/v)	μg	p. p. m. (w/v)
—	—	—	44	1.8
30	74	3.0	79	3.2
50	94	3.8	90	3.6
100	144	5.8	136	5.5
150	194	7.8	188	7.6
200	244	9.8	241	9.6

B. Silica as fluosilicate.

—	—	—	15	0.62
50	65	2.6	69	2.8
100	115	4.6	112	4.5
150	165	6.6	153	6.1
200	215	8.6	210	8.4

Results.

Table III shows the recovery of silica in the form of both metasilicate and fluosilicate from two separate sodium alginate solutions.

Discussion.

The results in Table III show satisfactory recovery of from 30 to 200 micrograms of silica, added to two sodium alginate solutions, and prove that the procedure is satisfactory for the actual determination of silica traces in sodium alginate solutions. There is some tendency to low results. The results given for fluosilicate are intended only to illustrate the application of the method to the anion, as there is no possibility of silica actually occurring in this form in the alginate solutions. Commercial alginic acid often contains insoluble quartz particles derived from sand; and it is necessary to filter off this insoluble matter before introduction into the column. Filtration is best done through a pulp pad.

Using the semimicro column it was possible to make the final volume up to 50 ml and a 6-ml aliquot of this was taken for analysis. The conversion factor is thus twice as favourable as in the larger column.

Further Attempted Application of the Procedure.

Sodium hydroxide solutions of about 20% *w/w* concentration containing dissolved cellulose (hemicellulose) cannot be analysed directly for soluble silica content by the molybdenum blue procedure, as the addition of sulphuric acid causes cellulose precipitation. A silica figure is desirable for this solution and the proposed ion-exchange separation was used, in an attempt to isolate the silica whilst letting the large hemicellulose molecules pass the resin unchanged. The procedure failed because at least some of the hemicellulose components were retained on the resin and were eluted afterwards by sodium hydroxide solution together with the silica.

Acknowledgements.

The authors wish to thank Mr. *N. Ward* who constructed the plastic ion-exchange columns. Our thanks are also due to the Directors of British Enka Limited, for permission to publish this paper.

Summary.

Results are presented to show the quantitative collection and recovery of microgram quantities of silica, using a strongly basic anion-exchange resin, Amberlite IRA-400. The method is applicable to both metasilicate and fluosilicate solutions, and has been applied to the analysis of sodium alginate solutions for silica content.

Zusammenfassung.

Es wird über die Verwendbarkeit des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 zur quantitativen Abtrennung und Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Siliciumdioxid berichtet. Das Verfahren eignet sich für Lösungen von Metasilikaten und Silicofluoriden und wurde zur Bestimmung des Siliciumdioxidgehaltes von Natriumalginatlösungen verwendet.

Résumé.

On fournit les résultats montrant la récupération quantitative de microquantités de silice, utilisant une résine fortement basique pour échange d'anions IRA-400. La méthode est applicable aussi bien aux solutions de métasilicate que de fluosilicates et elle a été utilisée pour le dosage de la silice dans les solutions d'alginate de sodium.

References.

- ¹ O. Langerström, O. Samuelson and A. Scholander, *Svensk Papperstidn.*, **52**, 113 (1949).
- ² J. W. McCoy, *Analyt. Chim. Acta* **6**, 259 (1952).
- ³ S. Sussman and I. L. Portnoy, *Analyt. Chemistry* **24**, 1644 (1952).
- ⁴ M. Honda, *J. Chem. Soc. Japan* **70**, 103 (1949).
- ⁵ Amberlite IRA-400, Technical Bulletin, Rohm and Haas Company, Philadelphia, U. S. A. 1951.
- ⁶ Amberlite IRA-410, Technical Bulletin, Rohm and Haas Company, Philadelphia, U. S. A. 1951.
- ⁷ M. Honda, *J. Chem. Soc. Japan* **72**, 638 (1951).
- ⁸ R. Osmun and L. Wirth, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1076 (1951).
- ⁹ R. F. Milton, *J. Appl. Chem.* **1**, Supplementary Issue No. 2, 126 (1951).
- ¹⁰ R. F. Milton, *Analyst* **76**, 431 (1951).
- ¹¹ I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 2nd Edition, page 391. London: Macmillan. 1952.
- ¹² O. A. Kenyon and H. A. Bewick, *Analyt. Chemistry* **25**, 145 (1953).
- ¹³ K. T. Williams and C. M. Johnson, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **16**, 23 (1944).
- ¹⁴ O. Samuelson and F. Gärtner, *Acta Chem. Scand.* **5**, 596 (1951).

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung
Laucherthal/Hohenzollern.

Die photometrische Bestimmung des Palladiums mit Thioharnstoff.

Von

Walter Nielsch*.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. April 1954.)

Es ist bekannt, daß Thioharnstoff mit vielen Metallionen Anlagerungsprodukte bildet. Wie *Mahr*¹ gezeigt hat, haben diese in saurer Lösung gebildeten Komplexverbindungen aminartigen Charakter. Soweit sie sich durch eine intensive Färbung auszeichnen, wurden einige schon zur photometrischen Bestimmung z. B. von Wismut^{2,3}, Antimon³, Zinn³, Tellur⁴ und Osmium⁶ herangezogen. Unter geeigneten Bedingungen kann auch Palladium mit Thioharnstoff photometrisch bestimmt werden.

Experimenteller Teil.

Alle von uns benutzten Reagenzien waren Präparate pro Analyse der Firma Merck, Darmstadt oder Riedel De Haën, Seelze. Das Palladium stand als technisch sehr reiner Draht zur Verfügung.

Apparatur.

Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurve des Palladiumchlorid-Thioharnstoffkomplexes wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, ausgeführt. Dieses Gerät war mit einem Monochromator mit Quarzoptik Type M 4 Q ausgerüstet. Die Ausarbeitung der für die Palladiumbestimmung einzuhaltenden Versuchsbedingungen erfolgte mit filterphotometrischen Messungen im Gerät ELKO II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Dieses wurde hierbei mit einer Lampenwechselvorrichtung benutzt, die es gestattet, in den-

* Jetzt: Riedel De Haën A.-G., Chemische Fabriken, Seelze bei Hannover.

selben Küvettenpaaren Messungen mit dem Quecksilberbrenner und auch mit der Glühlampe durchzuführen. Hierbei wurde der UV-Kondensor II und Filter S 38 E benutzt. Im übrigen wurde in gleicher Weise verfahren, wie dies schon früher bei der Antimonbestimmung mit Bromwasserstoffsäure beschrieben wurde⁵.

Aufnahme der Durchlässigkeitskurve mit dem Spektralphotometer.

Eine Palladiumchlorid-Thioharnstofflösung, die praktisch keine überschüssige Salzsäure enthielt und im Gerät ELKO II in der 1-cm-Küvette

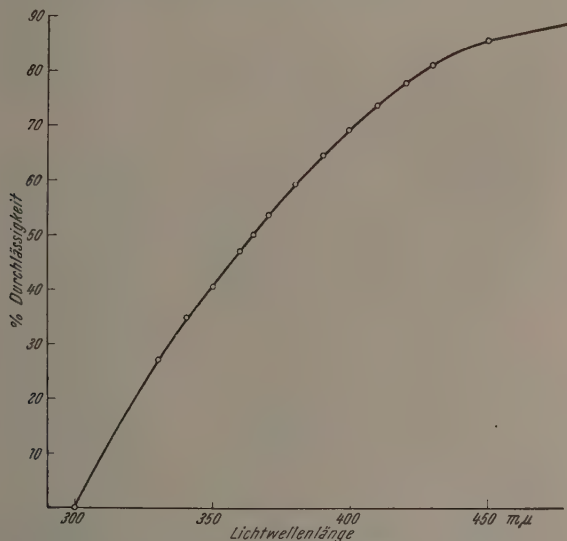


Abb. 1. Durchlässigkeitskurve für den Palladium-Thioharnstoffkomplex aufgenommen mit Spektralphotometer M 4 Q.

eine Extinktion von etwa 0,6 zeigte, wurde in den verschiedenen Spektralbereichen auf ihre Lichtdurchlässigkeit geprüft. Das Ergebnis ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Man sieht daraus, daß die Durchlässigkeit mit abnehmender Wellenlänge immer weiter abnimmt und ein eventuell vorhandenes Absorptionsmaximum unterhalb von 300 mμ liegt. Da für die Reihenmessungen kein Spektralphotometer zur Verfügung stand, wurde das Filter S 38 E in Verbindung mit der Quecksilber- und der Glühlampe im Gerät ELKO II benutzt. Trotz der relativ steil verlaufenden Durchlässigkeitskurve lassen sich photometrische Messungen mit guter Genauigkeit durchführen.

Abhängigkeit der Extinktion von der Thioharnstoffmenge.

25,0 mg technisch reines Palladium wurden mit Königswasser gelöst und mehrfach mit Salzsäure abgeraucht. Nach weitgehender Eindampfung wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in einem 250-ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält $100\text{ }\mu\text{g}$ Palladium pro ml Lösung. 5 ml dieser Palladiumlösung wurden jeweils in einen 50-ml-Meßkolben gegeben, mit steigenden Mengen

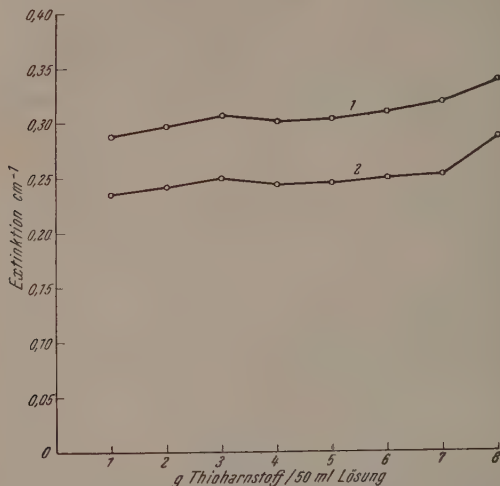


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Palladiumchlorid-Thioharnstoffkomplexes von der Thioharnstoffmenge. Kurve 1: Quecksilverbrenner, Kurve 2: Glühlampe.

(1 bis 8 g) Thioharnstoff versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. In gleicher Weise wurden entsprechende Blindlösungen mit den gleichen Reagenzien, aber ohne Palladiumzusatz, hergestellt. Diese Lösungen wurden mittels der Lampenwechselvorrichtung sowohl mit dem Quecksilverbrenner wie auch mit der Glühlampe und Filter S 38 E gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Abb. 2 wiedergegeben. Wie man feststellen kann, findet sich kein Gebiet, in dem die Extinktion vom Thioharnstoffgehalt völlig unabhängig ist. Doch ist der Einfluß relativ gering, so daß für die weiteren Versuche eine Thioharnstoffmenge von 5,0 g gewählt wurde.

Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration an Chlorwasserstoffsäure.

Bisher bekannte photometrische Bestimmungen mit Thioharnstoff als farbbildendem Reagens hatten gezeigt, daß ein sehr enger Säurekonzentrationsbereich eingehalten werden muß, um gleichbleibende

Extinktionswerte zu erhalten. Es schien daher nötig, die Säureabhängigkeit der Farbreaktion näher zu untersuchen. Hierzu wurden jeweils 5 ml der Palladiumlösung mit 5 g Thioharnstoff und wechselnden Mengen konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß die Salzsäurekonzentration nach dem Auffüllen abgestuft 5 bis 20% Säure betrug. Gemessen wurde wieder gegen entsprechende Blindlösungen in der schon geschilderten Art. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Abb. 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß man in dem Säurekonzentrationsbereich 5 bis 15% gleichbleibende Extinktionswerte erhält und selbst bei 20% Säureüberschuß der Einfluß noch vernachlässigbar ist.

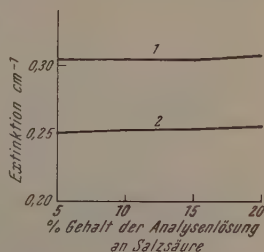


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion des Palladiumchlorid-Thioharnstoffkomplexes bei 5 g Thioharnstoff in 50 ml Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration. Kurve 1: Quecksilberbrenner. Kurve 2: Glühlampe.

Einfluß der Thioharnstoffmenge in 10%ig salzsaurer Lösung.

Da die Abb. 2 die Abhängigkeit der Extinktion allein vom Thioharnstoffgehalt zeigt und die Abb. 3 die Extinktionsabhängigkeit bei konstantem Thioharnstoffgehalt bei wechselnden Säurekonzentrationen wiedergibt, wurde zur Kontrolle der Einfluß des Thioharnstoffes in salzsaurer Lösung geprüft. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Diese zeigt, daß in 10%ig salzsaurer Lösung der Einfluß der Thioharnstoffkonzentration auf die Extinktion des Palladium-Thioharnstoffkomplexes recht gering ist, was für die praktische Durchführung von großem Vorteil ist, da kleine Schwankungen in der Reagenszugabe ohne Belang sind.

Die Meßreihe mit dem Quecksilberbrenner und Filter S 38 E, bei der die monochromatische Lichtstrahlung der Quecksilberliniengruppe bei 366 m μ wirksam ist, zeigt nur geringfügige Änderungen, die zwar die Meßgenauigkeit des Photometers übersteigen, wobei wahrscheinlich Küvettenfehler mitspielen und im chemischen Verfahren durch Tem-

Tabelle 1. Einfluß der Thioharnstoffmenge in 10%ig salzsaurer Lösung. Meßbedingung: Elko-II, Quecksilberbrenner und Glühlampe, Filter S 38 E, UV-Kondensor II in 1-cm-Küvetten gegen eine entsprechende Blindlösung. Palladiumkonzentration 10 μ g Palladium pro ml Lösung.

g Thioharnstoff in 50 ml Lösung	Extinktion für Quecksilberbrenner	Extinktion für Glühlampe
5	0,3048	0,2519
10	0,3069	0,2526
15	0,3143	0,2595

peraturempfindlichkeit der Extinktion der Nachweisreaktion begründet sein dürften. Ähnlich kleine Abweichungen wurden schon früher bei der Bestimmung des Wismuts², des Antimons und des Zinns³ festgestellt. Damit ist bewiesen, daß trotz der relativ steil verlaufenden Durchlässigkeitskurve des Palladium-Thioharnstoffkomplexes die gewählte Meßbedingung einer monochromatischen Lichtstrahlung entspricht.

Tabelle 2. Erfüllung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes.
Meßbedingung: Elko-II, Quecksilberbrenner und Glühlampe, Filter S 38 E, UV-Kondensor II in Küvetten verschiedener Schichtdicke.

mm Schichtdicke der Küvetten	Extinktion für Quecksilberbrenner	Extinktionskoeffizient	Extinktion für Glühlampe	Extinktionskoeffizient
10	0,1193	0,1193	0,0980	0,098
20	0,2398	0,1199	0,1972	0,0986
30	0,3615	0,1205	0,2981	0,0994
50	0,5995	0,1199	0,4890	0,0978

Aufstellung von Eichkurven.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen schienen ausreichend, um Eichkurven für die Palladiumbestimmung aufstellen zu können. Es

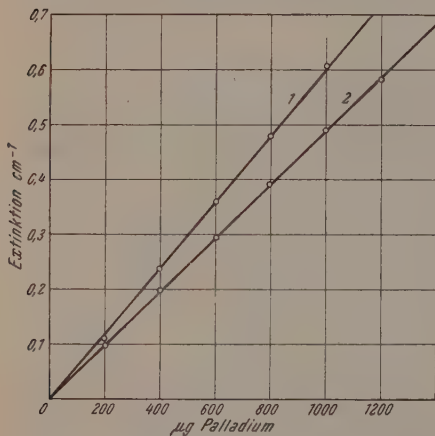


Abb. 4. Eichkurve für die Palladium-Bestimmung im Konzentrationsbereich 200—1200 μg Palladium in 50 ml Lösung. Kurve 1: mit Quecksilberbrenner, Kurve 2: mit Glühlampe.

kamen zwei Meßreihen zur Anwendung. Meßreihe 1 umfaßte 200 bis 1200 μg Palladium und Meßreihe 2 40 bis 200 μg Palladium. Bei der Aufstellung der Eichkurve der Meßreihe 1 kamen wechselnde Palladiummengen in einem 50-ml-Meßkolben mit 16,5 ml konz. Salzsäure und 5 g Thioharnstoff gegen eine entsprechende Blindlösung in der 10-mm-Küvette mit UV-Kondensor II, Filter S 38 E mit Quarzbrenner und Glühlampe zur Anwendung. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tabelle 3 wiedergegeben und zeigt, daß in dem angeführten Bereich Palladium recht exakt

photometrisch bestimmt werden kann und auch das *Beersche* Gesetz erfüllt ist. Für die Aufstellung der Eichkurve für kleine Palladiumgehalte wurden

20 ml der Palladiumstammlösung in einem Meßkolben auf 100 ml verdünnt und hiervon Teilmengen entnommen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Tabelle 4 wiedergegeben. Die Messung wurde in 50-mm-Küvetten durchgeführt.

Tabelle 3.

μg Palladium in 50 ml Lösung	Extinktion Quecksilberbrenner	Extinktions- koeffizient	Extinktion Glühlampe	Extinktions- koeffizient
200	0,1193	0,597	0,0980	0,490
400	0,2385	0,598	0,1971	0,492
600	0,3598	0,598	0,2950	0,491
800	0,4795	0,599	0,3921	0,490
1000	0,6018	0,602	0,4900	0,490
1200	0,7198	0,599	0,5820	0,486

Tabelle 4.

μg Palladium in 50 ml Lösung	Extinktion Quecksilberbrenner	Extinktions- koeffizient	Extinktion Glühlampe	Extinktions- koeffizient
40	0,1354	0,627	0,1018	0,509
80	0,2485	0,621	0,2026	0,506
120	0,3698	0,616	0,3017	0,503
160	0,4906	0,614	0,4002	0,500
200	0,6102	0,610	0,4950	0,495

Die mit 50-mm-Küvetten ermittelte Eichkurve zeigt, daß der Extinktionskoeffizient mit steigender Palladiumkonzentration abfällt. Es empfiehlt sich daher, die Messungen an Hand einer Eichkurve auszuwerten.

Wie weitere Messungen gezeigt haben, ist die Extinktion des Palladiumchlorid-Thioharnstoffkomplexes sogleich nach dem Auffüllen für mehrere Stunden konstant. Selbst nach 15 Stunden zeigten verschiedene Lösungen nur sehr geringfügige Abweichungen.

Der Verfasser dankt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung für die Genehmigung der Publikation dieser Arbeit und Herrn *Kurt Diener* für die Ausführung der Versuche.

Zusammenfassung.

Palladiumchlorid reagiert mit Thioharnstoff unter Bildung einer gelbgefärbten Komplexverbindung. Die Extinktion der Lösung ist im Bereich von etwa 360 bis 380 $m\mu$ bei Anwesenheit von 10% Salzsäure und mindestens 5 g Thioharnstoff pro 50 ml Lösung gegen kleinere Schwankungen des Thioharnstoffgehaltes unempfindlich. Die Färbung ist nach dem Auffüllen über mehrere Stunden konstant. Es wird gezeigt,

daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine photometrische Bestimmung im Konzentrationsbereich von 0,8 bis $24\text{ }\mu\text{g}$ Palladium/ml Lösung möglich ist.

Summary.

Palladium chloride reacts with thiourea to produce a yellow complex compound. The extinction of this solution is insensitive to slight variations of the thiourea content in the range of about $360\text{--}380\text{ m}\mu$ in the presence of 10% hydrochloric acid and at least 5 g thiourea per 50 ml of solution. The color is constant for several hours after being brought up to volume. It was shown that, under the prescribed conditions, it is possible to make a photometric determination in the concentration range of 0.8 to $24\text{ }\mu\text{g}$ palladium/ml solution.

Résumé.

Le chlorure de palladium réagit sur la thio-urée en formant un composé coloré en jaune. L'extinction de cette solution est insensible aux petites fluctuations de la concentration dans le domaine $360\text{--}380\text{ m}\mu$, en présence d'acide chlorhydrique à 10% et d'au moins 5 g de thio-urée pour 50 ml de solution. La teinte se maintient constante pendant plusieurs heures après avoir complété au volume. On montre qu'un dosage photométrique dans le domaine de concentration 0,8 à $24\text{ }\mu\text{g}$ de palladium par ml de solution est possible avec les conditions opératoires données.

Literatur.

- ¹ C. Mahr, *Angew. Chemie* **50**, 412 (1937).
- ² C. Mahr, *Z. analyt. Chem.* **94**, 161 (1933).
- ³ W. Nielsch und G. Böltz, *Z. analyt. Chem.* (im Druck).
- ⁴ W. Nielsch und G. Böltz, *Z. Metallkunde* (im Druck).
- ⁵ W. Nielsch und G. Böltz, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 313.
- ⁶ R. D. Sauerbrunn und E. B. Sandell, *Analyt. Chim. Acta* **9**, 86 (1953).

Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts
Göttingen.

Eine Mikrowaage ohne Balkenreiter.

Von

O. Pfundt.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1954.)

Die im folgenden beschriebene Entwicklung nahm ihren Ausgang von der heute in weitem Umfange gebräuchlichen Mikrowaage, die meist für 20 g Höchstlast gebaut wird und für den Bereich von 0 bis 10 mg mit einem verschiebbaren Reiter versehen ist. In hohem Maße mitbestimmend für die Leistungsgrenze dieses Waagentyps ist die Reitervorrichtung. Diese ist im Laufe der Zeit von mehreren Seiten einer eingehenden Kritik unterzogen worden, zuletzt wohl von *J. Lindner*¹. Im Hinblick auf ihre Verwendung bei der Mikrowaage bezeichnet er sie als „bedeutsame Unvollkommenheit“ und „grundsätzliche Schwäche“, an deren Stelle sich eine andere Vorrichtung ersinnen lassen müsse.

Die Möglichkeit zu einer anderen Lösung war durch die Mikrowaage mit Luftdämpfung und mechanischer Gewichtsauflage gegeben. Bei der Waage, über die hier berichtet werden soll, ist die Reitervorrichtung durch eine mechanische Bruchgrammauflage von 1 mg an in Verbindung mit einer Projektionsablesung von 0 bis 1 mg ersetzt. Die Mikroskala ist dabei so in die Zunge eingesetzt, daß bei waagerechter Lage des Balkens die Skalenmitte auf der Mattscheibe abgebildet wird. Die Neigungswinkel gegen die Waagerechte, die der Balken bei Ausschlägen innerhalb des Skalenbereichs zeigt, sind daher niemals größer, als einem halben Milligramm Übergewicht auf der einen oder der anderen Seite entspricht. Die neue Waage wird von den Sartoriuswerken in Göttingen hergestellt; sie ist aus der von dieser Firma gebauten, als „Mikro-Probierwaage“ bezeichneten Sondertyp MPR 5/I hervorgegangen, die noch die Reitervorrichtung besitzt.

Die *reiterlose Waage* wird in Ausführungen für 20 g und 10 g Höchstlast hergestellt. Bei ihrer Konstruktion ist von dem Modell MPR 5/I

außer der Form und der Einrichtung des Gehäuses in erster Linie eine Vorrichtung übernommen worden, mit der die linke Waagschale durch Betätigen einer Kurbel oder eines Drehknopfes von dem Schalenhalter abgehoben und durch eine gleichzeitig freigegebene kleine Öffnung in der Vorderscheibe der Waage nach außen geführt werden kann. Eine gleichartige Vorrichtung kann auch für die rechte Waagschale angebracht werden. Kleinere Gegenstände, wie Schiffchen, Wägegläschen und Mikrotiegel, können zur Wägung auf die herausgeführte Waagschale aufgestellt und gemeinsam mit ihr ohne Öffnen eines Gehäuseschiebers auf den Schalenhalter befördert werden. Die Öffnung in der Vorderscheibe schließt sich hierbei wieder. Das Wägen von Gegenständen mit einem Gewicht innerhalb des Bereichs der mechanischen Bruchgrammauflage einschließlich der unten beschriebenen mechanischen Tara-Auflage geschieht ohne Öffnen eines Gehäuseschiebers. In diesem Falle wird lediglich die kleine Öffnung in der Vorderscheibe für kurze Zeit freigegeben. Wenn es in besonderen Fällen erforderlich ist, die Luft im Waagengehäuse trocken zu halten, so kann dies hier mit besserer Aussicht auf Erfolg geschehen als bei Waagen, deren Türen beim Aufsetzen der zu wägenden Gegenstände und der Gewichte stets geöffnet werden müssen.

Das Gehäuse ist sechseckig und besteht einschließlich der Grundplatte aus Metall. Hierdurch wird ein Temperatenausgleich mit der Umgebung begünstigt. Der Teil des Gehäuses, in dem sich der Waagebalken befindet, ist nach unten durch einen herausnehmbaren Zwischenboden und zur Vorderseite hin durch eine senkrechte Glasscheibe abgeteilt. Auf diese Weise sind Balken und Gewichte gegen schnelles Verstauben geschützt. Auch können Luftströmungen aus dem unteren Teil des Gehäuses nicht an den Balken und an die Dämpfungstöpfe gelangen. Nach Aufklappen des Gehäusedeckels ist der Balken leicht zugänglich. Rechts und links am Gehäuseunterteil befindet sich je eine Schiebetür. Die Vorderscheibe bleibt geschlossen; sie kann nur bei aufgeklapptem Gehäusedeckel nach oben herausgezogen werden. Das Waageninnere kann durch eine außen angebrachte und gegen den Beobachter abgeschirmte Niederspannungslampe beleuchtet werden.

Die Gleichgewichtslage der Waage kann von außen her eingestellt werden. Kleine Nullpunktschwankungen werden durch seitliches Verschieben der den Nullstrich tragenden Mattscheibe ausgeglichen. Hierzu dient ein Hebel, der hinter dem Arretierungsknopf unter der Grundplatte der Waage angebracht ist. In dem hellen Projektionsbild erscheinen die Teilstriche schwarz auf weißem Grunde; ihr Abstand entspricht 0,01 mg und beträgt etwa 1 mm. Die Teilung geht von 0 aus nur nach der rechten Seite. Für die Wägungen hat eine einseitige Skala den Vorteil, daß die abgelesenen Werte stets in gleichem Sinne zu berücksichtigen sind.

Die mechanische Gewichtsauflage umfaßt bei der Ausführung für 20 g Höchstlast (Type MPR 5/II) einen Bereich von 1 bis 999 mg; sie besteht aus drei Gruppen zu vier Ringreitern: je einer für den Bereich von 1 bis 9, 10 bis 90 und 100 bis 900 mg. Die Waage für 10 g Höchstlast besitzt statt des Auflagemechanismus für die dritte Gruppe eine Vorrichtung ähnlicher Art, mit der vier *Tara-Reiter* als Gegengewichte für Schiffchen und sonstige leichtere Objekte mechanisch aufgelegt werden können. Die eigentliche Gewichtsauflage umfaßt hier einen Bereich von 1 bis 99 mg, der jedoch unter Verzicht auf einen Teil der *Tara-Reiter* erweitert werden kann.

Der Balken der 10-g-Waage ist leichter als der der Ausführung für 20 g Höchstlast. Da er außerdem aus einer Leichtmetalllegierung besteht, hat er ein besonders kleines Gewicht und eine kurze Einstellzeit. Die unbelastete Waage schwingt bei Vollausschlag nur um etwa $10\mu\text{g}$ über den Endstrich der Teilung hinaus. Zum Auflegen längerer Teile und der entsprechenden Gegengewichte sind beide Schalenbügel mit Auflegehaken versehen.

Infolge ihrer ganzen Einrichtung ist diese Waage besonders vorteilhaft für das Wägen kleinerer Gegenstände und für das Einwägen von Substanzen. Dies läßt sich hier mit einem Minimum an Handgriffen vornehmen. Durch die kurze Dauer einer Wägung ist es in manchen Fällen möglich, auch schwach hygroskopische Substanzen ohne besondere Vorkehrungen zu wägen. Der Anwendungsbereich der Waage ist aber nicht eng begrenzt. Eine Höchstlast von 10 g ist für die meisten mikroanalytischen Zwecke einschließlich der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ausreichend, da hier durch den Gebrauch der heute zur Verfügung stehenden wirksameren Absorptionsmittel mit Vorteil kürzere und daher leichtere Absorptionsröhrchen als die früher üblichen verwendet werden können. Hierauf hat schon *Boëtius*² hingewiesen.

An der 10-g-Waage sind außer der mechanischen *Tara*-Auflage noch weitere Neuerungen angebracht worden. Sie betreffen die Kontrolle und Regulierung der Empfindlichkeit. Die Prüfung der Empfindlichkeit kann bei den in der beschriebenen Weise eingerichteten Waagen nicht durch Auflegen eines Ringreiters der mechanischen Gewichtsauflage geschehen. Bei der in Rede stehenden Waage wird sie vorgenommen, indem durch einen besonderen Hebel ein zusätzlicher, während des Gebrauchs der Waage stets aufliegender 1-mg-Ring auf der Gewichtsseite *abgehoben* wird. Die Waage zeigt dann einen Ausschlag nach der gleichen Seite wie bei den Wägungen; die Größe des Ausschlags muß dem tatsächlichen Gewicht des betreffenden Ringes entsprechen. Ist ein Nachregulieren der Empfindlichkeit erforderlich, so geschieht dies hier durch eine Vorrichtung am Gehäusedeckel, die von *außen* her betätigt wird und der zur Korrektur der Gleichgewichtslage dienenden ähnlich ist. Bei der

Regulierung bleibt das Gehäuse geschlossen und der Waagebalken wird nicht mit der Hand berührt. Das Temperaturgleichgewicht der Waage wird infolgedessen nicht gestört, und Wartezeiten sind daher weder während des Regulierens noch nachher erforderlich.

Die Abbildung zeigt die Waage für 10 g Höchstlast. Auf die herausgeführte linke Waagschale ist ein Platintiegel von etwa 13 mm Höhe

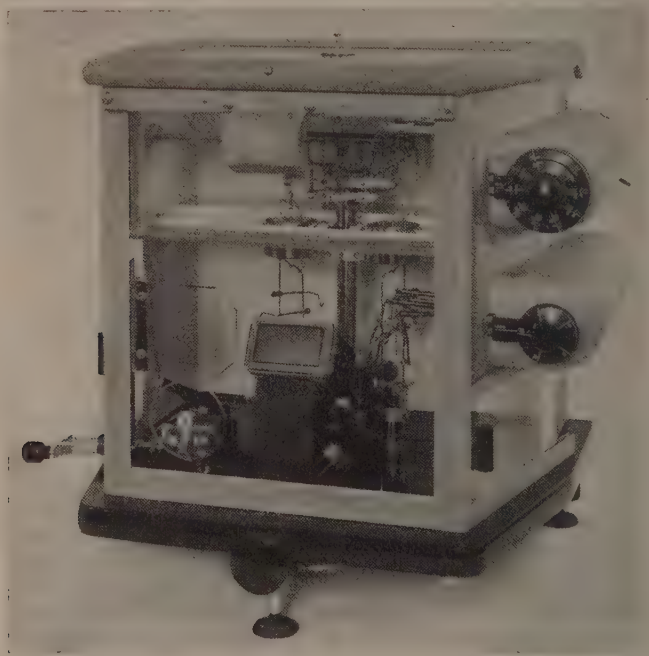


Abb. 1. Die reiterlose Waage für 10 g Höchstlast.

aufgesetzt. Gegenstände dieser Höhe können bei der derzeitigen Ausführung der Schalentransportvorrichtung die Öffnung in der Vorderscheibe passieren. Die Verschußscheibe der Öffnung ist emporgehoben. Zur Betätigung der Schalentransportvorrichtung wird die links sichtbare Kurbel um etwa 180° gedreht. An der rechten Seite befindet sich unten die mechanische Tara-Auflage, oben die Gewichtsauflage, an deren rückwärtigem Ende der Hebel zur Empfindlichkeitsprüfung sichtbar ist. In der Mitte des Gehäusedeckels ist die Vorrichtung zur Einstellung der Empfindlichkeit angebracht. Das Gestänge der Gleichgewichtseinstellung ist teilweise durch die Abschirmung der Niederspannungslampe verdeckt.

Im Gebrauch hat sich gezeigt, daß die Wägungen mit dieser Waage bedeutend schneller vor sich gehen und wesentlich besser reproduzierbar sind als bei den entsprechenden Waagen mit Balkenreiter, wobei jedesmaliges Anstoßen des Reiters vorausgesetzt ist. Außerdem wird der Wägende durch die größere Bequemlichkeit und Sicherheit, der neuen Waage in mehrfacher Beziehung entlastet.

Es besteht keine Schwierigkeit, auch die Waage für 20 g Höchstlast mit der mechanischen Tara-Auflage an Stelle der dritten Ringreitergruppe zu versehen und die Einrichtung zur Kontrolle und Regulierung der Empfindlichkeit anzubringen. Man hätte dann mit diesem Modell die gleichen Vorteile wie mit der 10-g-Waage, nur stellt sich die 20-g-Waage weniger schnell ein.

Von verschiedenen Seiten ist vorgeschlagen worden, die mechanische Gewichtsauflage an der *linken* Seite der Waage anzubringen und die zu wägenden Gegenstände rechts aufzulegen. Man hätte dann den Vorteil, z. B. auch die mit einem langen Stiel versehenen Wägegläschen gleich mit einer in der *rechten* Hand gehaltenen Klammer oder Pinzette fassen zu können. Die Änderung erfordert anderseits ein Umgewöhnen bei der Ablesung, da die Skala nun von 0 aus nach *links* geteilt sein muß. Bei der neuen Waage brauchen nur noch diejenigen Gegenstände mit der linken Hand aufgelegt zu werden, die auf die Haken des linken Schalenbügels gebracht werden sollen oder die zu groß sind um unter Verwendung der Schalentransportvorrichtung in das Gehäuse befördert zu werden. Auf die herausgeführte linke Waagschale können die zu wägenden kleineren Objekte bequem mit der rechten Hand aufgelegt werden.

Der Ringreitersatz der 10-g-Waage besteht aus den Ringgewichten 1 — 1 — 2 — 5 — 10 — 10 — 20 — und 50 mg; bei der Type MPR 5/II kommen noch die Ringe 100 — 100 — 200 — und 500 mg hinzu. Im Vergleich zu dieser Unterteilung erfordert die Staffelung 1 — 2 — 3 — 5 — 10 — 20 — 30 — 50 mg usw. für die Darstellung einer Reihe von Gewichten eine kleinere Anzahl Ringe und damit auch weniger Korrekturen. Außerdem enthält sie nicht mehrere Ringe von gleichem Nenngewicht. Der Übergang zu dieser Staffelung kann durch eine geringfügige Änderung in der Konstruktion des Auflegemechanismus ermöglicht werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine reiterlose Mikrowaage für 20 g bzw. 10 g Höchstlast beschrieben, die eine mechanische Bruchgrammauflage von 1 mg an und eine Projektionsskala von 0 bis 1 mg besitzt. Der Waagebalken befindet sich in einem abgeschlossenen Teil des Gehäuses. Eine weitere Neuerung ist die Einrichtung zum Herausführen der linken Waagschale, durch die sich das Öffnen eines Gehäuseschiebers beim Auflegen kleinerer

Objekte erübrigt. Die Ausführung für 10 g Höchstlast besitzt außerdem eine mechanische Tara-Auflage, einen besonderen Reiter zur Prüfung der Empfindlichkeit und eine Einrichtung zur Regulierung der Empfindlichkeit von außen her. Es besteht keine Schwierigkeit, auch die Waage für 20 g Höchstlast mit den zuletzt erwähnten Neuerungen auszustatten.

Summary.

A riderless microbalance for 20 g or 10 g maximum load is described. It has a mechanical device for adding fractional weights from 1 mg on and is provided with a projection scale from 0 to 1 mg. The beam of the balance is situated in a closed-off part of the case. A further novelty is the arrangement for the removal of the left balance pan, through which the opening of a panel in the case is made unnecessary when adding small objects. The model for a maximum load of 10 g has in addition a mechanical tare device, a separate rider for testing the sensitivity, and an arrangement for regulating the sensitivity from the outside. There is no difficulty in providing the 20 g balance with these latter innovations.

Résumé.

On décrit une microbalance sans cavalier pour 20 ou 10 g de charge maximum, qui possède un dispositif mécanique pour les subdivisions du gramme jusqu'à 1 mg et une échelle de projection de 0 à 1 mg. Le fléau se trouve dans une partie séparée de la cage. Une autre nouveauté est l'agencement pour enlever du plateau de gauche des petits objets sans être obligé d'ouvrir un volet de la cage. L'exécution de la pesée avec 10 g de charge possède en outre une mise en place automatique de la tare, un cavalier particulier pour contrôler la sensibilité et un dispositif pour suivre cette sensibilité de l'extérieur. Il n'y a aucune difficulté pour équiper finalement la balance pour une charge de 20 g avec les nouveautés mentionnées.

Literatur.

¹ J. Lindner, Mikrochem. **34**, 67 (1949).

² M. Boëtius, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl, S. 84 und 91. Berlin: Verlag Chemie. 1931.

National Chemical Laboratory of India, Poona 8.

Microdetermination of Aconitic Acid.

By

V. S. Pansare and D. Subba Rao.

With 1 Figure.

(Received August 24, 1953.)

The occurrence of aconitic acid as calcium salt has been noticed in the evaporator scales deposited during the process of sugar manufacture and also in the cream-colored sediments separating from syrup and molasses¹. Methods for the determination of aconitic acid became necessary for the investigation of the practicability of its recovery from these natural sources. The recovery is of special interest since aconitic acid may be readily converted to succinic or maleic acids and their derivatives for the manufacture of plastics and plasticizers.

Various methods have been described for the determination of aconitic acid. Of these, the ether extraction^{1,2} is too time-consuming. Colorimetric, conductometric, and polarographic methods^{3,4,5} are applicable only in certain special instances. The decarboxylation method and a recently described method based upon titration with permanganate⁹ have the advantage of general applicability, but require samples containing from 0.5 to 2 g aconitic acid.

It was decided to transpose to a small scale the decarboxylation method of *Roberts* and *Ambler*^{6,7,8}. The limitations of this method have been outlined in the publications of these authors. Collection in a Pregl absorption tube of the carbon dioxide liberated by heating the solid material with glacial acetic acid containing potassium acetate seemed feasible.

It is obvious that the sample must contain a rather large amount of aconitic acid, if the quantity of the latter is to be determined with a relative precision of ± 0.01 . Assuming the weight of the Ascarite tube to be reproducible within ± 0.025 mg, the weight of the liberated carbon dioxide must be at least 2.5 mg to allow attainment of the proposed

precision. This requires the presence of 10 mg of aconitic acid in the sample since 1 mole of it gives 1 mole of carbon dioxide.

Reagents.

The reagents are prepared according to *Ambler and Roberts*⁸.

Acetic acid-potassium acetate. Dissolve 100 g of dry potassium acetate in 900 g glacial acetic acid.

Acetic-boric acid-potassium acetate. Dissolve 100 g of dry potassium acetate crystals in 460 ml 99.6% glacial acetic acid. Dissolve, by warming, 10 g of boric acid in 460 ml of the glacial acetic acid. Combine the solutions and add 30 ml of acetic anhydride. Reflux for 1 hour. Cool to room temperature and keep protected against absorption of moisture.

Apparatus.

The apparatus is shown in Fig. 1. The reaction bulb *a* has a capacity of 5 ml. The condenser *b* is 25 cm long and has an outer diameter of

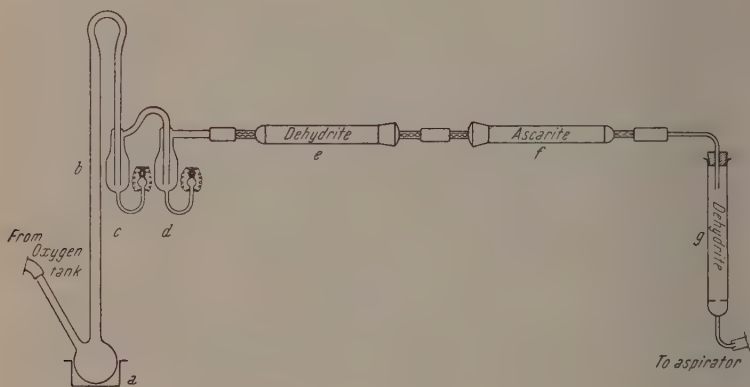


Fig. 1. Determination of Aconitic Acid.

about 1 cm; a wet cloth is wrapped around it to improve the efficiency of the condensation of the vapors of acetic acid. The washers *c* and *d* are 7 cm in height and have a maximum diameter of 2 cm.

The washer *c* is filled with distilled water to absorb acetic acid vapors and the washer *d* is filled with concentrated sulfuric acid to dry the gases. The Dehydrite tube *e* ensures thorough drying of the decarboxylation gases before entering the ascarite tube *f* which is attached to the guard tube *g* (filled with Dehydrite). The other end of the guard tube is connected to an aspirator which regulates the flow of oxygen. Oxygen (or air) is

passed through a U-tube containing Dehydrite and Ascarite and through a bubble counter before it enters the reaction bulb.

Procedure.

About 10 mg of aconitic acid or an equivalent amount of aconitate is weighed out accurately into the reaction bulb which is then placed in a copper oxide bath. A few pieces of alundum and 3.5 ml of the reagent to be employed are introduced into the reaction bulb. The washers *c* and *d* are filled with about 5 ml of distilled water and concentrated sulfuric acid respectively. After attaching the Dehydrite tube to the last washer, oxygen (or air) is turned on for about fifteen minutes to sweep out carbon dioxide from the apparatus. The accurately weighed¹⁰ Ascarite tube, the guard tube and the aspirator are attached as shown in Fig. 1 and the flow of the gas is regulated to about 5 to 6 ml per minute. After boiling the reaction mixture for fifty minutes, the Ascarite tube is disconnected and weighed as before. Oxygen is used instead of air since in our laboratory it is more easily available. It is evident that use of air saves time.

Table I. Controls with Pure Aconitic Acid
(acetic acid-potassium acetate reagent used).

Nr.	Sample mg	CO ₂ mg	Aconitic acid found %	Difference %
1	6.400	1.605	99.16	— 0.84
2	8.550	2.145	99.14	— 0.86
3	9.090	2.290	99.61	— 0.39

Table II. Controls with Pure Lead Aconitate.

Nr.	Sample mg	CO ₂ mg	Aconitic acid found %	Difference %
1	37.540	3.280	34.55	+ 0.35
2	36.485	3.230	35.00	+ 0.8
3	40.490	3.550	34.70	+ 0.5

Table III. Aconitic Acid Determination in a Mixture of Calcium Aconitate and Calcium Acetate (99:1).

Nr.	Sample mg	CO ₂ mg	Aconitic acid found %	Difference %
1	12.530	2.365	74.60	— 0.3
2	19.425	3.650	74.30	— 0.6
3	18.565	3.460	73.70	— 1.2

Table IV. Aconitic Acid Determination in Presence of Citric Acid (acetic-boric acid, potassium acetate reagent used)⁸.

Nr.	Sample mg	Citric acid added mg	CO ₂ mg	Aconitic acid found %	Difference %
1	9.895	} Unknown	2.480	99.10	— 0.9
2	9.425		2.375	99.64	— 0.36
3	8.820		2.240	100.40	+ 0.4
4	8.900	7.740	2.250	99.96	— 0.04
5	13.250	8.165	3.370	100.60	+ 0.60

Table V. Aconitic Acid Determination in Presence of Sodium Sulfite, anhydrous.

Nr.	Sample mg	Sodium sulfite, anhydrous mg	CO ₂ mg	Aconitic acid found %	Difference %
1	11.435	1.210	2.905	100.4	+ 0.4
2	10.980	1.290	2.805	101.0	+ 1.0
3	11.350	1.460	2.850	99.28	— 0.72

The first washer *c* is filled with 20% acidified potassium dichromate solution to absorb sulfur dioxide evolved⁷.

Acknowledgment.

The authors wish to express their grateful thanks to Dr. *R. C. Shah* for his valuable suggestions during the investigation and helpful criticism during the preparation of the manuscript.

Summary.

The decarboxylation method of *Roberts* and *Ambler* for the estimation of aconitic acid has been transposed to a micro scale. A number of 10-mg samples of pure aconitic acid and equivalent amounts of its salts were analysed by this modified method and the same precision (± 0.01) was obtained as with the corresponding macro method.

Zusammenfassung.

Das von *Roberts* und *Ambler* angegebene Decarboxylierungsverfahren für die Bestimmung der Aconitsäure wurde in den Mikromaßstab übertragen. Das Verfahren wurde an mehreren 10-mg-Proben reiner Aconitsäure und an äquivalenten Mengen Bleiaconitat geprüft. Es zeigt die gleiche Genauigkeit ($\pm 0,01$) wie das Makroverfahren.

Résumé.

On a transposé à l'échelle micro la méthode de décarboxylation de *Roberts* et *Ambler*, pour le dosage de l'acide aconitique. On a analysé un certain

nombre d'échantillons de 10 mg d'acide aconitique pur et de quantités équivalentes de l'aconitate de plomb, par cette méthode modifiée et l'on a obtenu la même précision ($\pm 0,01$) qu'avec la méthode macro correspondante.

Literature.

- ¹ *M. A. McCalip and A. H. Seibert*, Ind. Eng. Chem. **33**, 637 (1941).
- ² *P. A. Yoder*, Ind. Eng. Chem. **3**, 640 (1911).
- ³ *M. Saffran and O. F. Denstedth*, J. Biol. Chem. **175**, 849 (1948).
- ⁴ *G. Semerano and L. Sartori*, Mikrochem. **24**, 130 (1938).
- ⁵ *R. R. Umbledonstock and P. E. Bruins*, Ind. Eng. Chem. **37**, 963 (1945).
- ⁶ *E. J. Roberts and J. A. Ambler*, Analyt. Chemistry **19**, 118 (1947).
- ⁷ *E. J. Roberts and J. A. Ambler*, Analyt. Chemistry **19**, 877 (1947).
- ⁸ *E. J. Roberts and J. A. Ambler*, Analyt. Chemistry **19**, 879 (1947).
- ⁹ *K. Lauer and S. M. Makar*, Analyt. Chemistry **23**, 587 (1951).
- ¹⁰ *J. B. Niederl and V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2nd ed., pp. 123, 125. New York: J. Wiley & Sons. 1946.

Département de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Chromatographie quantitative du chrome sur papier.

Par

A. Lacourt et G. Sommereyns.

Avec 3 Figures.

(Reçu le 17 avril 1954.)

Introduction et chapitre général.

Le dosage difficile des éléments traces dans les aciers fait l'objet de nos préoccupations de recherche depuis plusieurs années. Leur pourcentage réduit dans une masse importante de fer constitue une difficulté aussi grande du point de vue chimique que spectrographique. Du point de vue chimique, il y a lieu de considérer la similitude de propriétés de ces éléments mineurs, qui interfèrent dans les dosages les uns des autres, quand ils ne sont pas séparés parfaitement. Du point de vue spectrographique, le fer gêne d'autant plus que l'alliage est plus pauvre en éléments mineurs. Le repérage et l'évaluation des raies spectrales des éléments traces est sujet à des erreurs conséquentes, à cause de l'intensité et de la richesse du spectre du fer.

On a déjà, à maintes reprises, préconisé l'extraction du fer par l'éther et tout récemment *F. A. Pohl*¹ a préconisé cette technique en vue précisément du microdosage spectrographique des éléments mineurs extraits du fer et des aciers. Après avoir extrait à l'éther la solution de l'échantillon et ensuite, extrait la solution éthérée à l'acide chlorhydrique 6,5 N, il convertit le fer en son complexe sulfoxyanhydrique, non extractible à l'éther. Les complexes correspondants du cuivre, du molybdène, de l'étain, du vanadium, du zinc, passent dans la couche éthérée, laissant le fer bivalent complexé dans la solution aqueuse chlorhydrique. L'oxydabilité du fer est combattue par addition de dithionite de sodium.

Nous nous étions éloignés des méthodes extractives, à cause de leurs limitations, donnant la préférence à la méthode *chromatographique*, pour tenter à la fois la *séparation du fer* et la *séparation quantitative en taches individuelles des principaux éléments mineurs*.

La méthode *chromatographique sur papier* offre, en effet, beaucoup de possibilités. Depuis que nous la pratiquons, nous avons pu constater qu'il est très aisé de faire migrer le fer au front liquide.

Nous avons aussi pu nous rendre compte que le fer peut être complètement élué au cours du développement des éléments mineurs et que le chromatogramme de ces derniers peut être obtenu, parfaitement exempt de fer, dans des conditions bien choisies et en une seule opération de développement. C'est donc dans ce sens que nous avons engagé notre étude dont la présente relation ne constitue qu'une phase.

Antérieurement² nous avons déjà étudié la séparation chromatographique du *vanadium* et du *molybdène*, par chromatographie sur papier à l'échelle du microgramme. Cette étude s'était terminée par la mise au point d'une technique de *titrage direct* des taches de vanadium et de molybdène sur le papier et sans élution. Les résultats approchés à plus de 3% près permettent de gagner dans ce dosage tout le temps ordinairement dévolu à l'élution.

Dans l'étude correspondante de la séparation du *chrome* du *molybdène*³, cette technique de titrage direct n'a pas réussi pour le chrome et c'est ainsi qu'il fallu s'engager, pour cet élément, dans une mise au point de dosage spectrophotométrique.

Le présent travail constitue donc une suite aux deux autres et vise tout spécialement le microdosage du chrome chromatographié et séparé de divers autres éléments.

Les conditions chromatographiques ont été étudiées qualitativement dans chacun des cas où le chrome se trouve en solution, seul, accompagné du vanadium, du molybdène, du tungstène et du fer.

En résumé, dix types différents de conditions ont été examinés quantitativement. Dans l'étude des conditions chromatographiques, nous avons agi sur les *facteurs* susceptibles de *modifier l'allure des chromatogrammes*, à savoir: la nature de la prise, la nature du saturant et du développant, le contaminant, le conditionnement du papier, la longueur de la présaturation, celle du développement.

Qualitativement, en effet, les chromatogrammes provenant de solutions contenant du tungstène, du chrome, du vanadium, du molybdène et du fer, et développés selon les techniques décrites^{2,3}, paraissaient acceptables, mais le contrôle *quantitatif* des taches de tungstène et de chrome a décelé des imperfections, justifiant l'intervention des facteurs d'interférence dont il a été question plus haut.

La présence du tungstène limite les possibilités de *mise en dissolution*. Dans ce cas, il faut recourir à des solutions chlorhydriques à 85% *v/v* contenant le tungstène dissous dans 15 ml de potasse à 7,4% (1,12 g KOH/15 ml H₂O). Ces solutions sont préparées en combattant tout échauffement.

Pour toutes les autres solutions, l'acide chlorhydrique à 85% *v/v* peut être employé. La différence de ces deux mises en solution se perçoit nettement, notamment dans l'allure *quantitative* des chromatogrammes des solutions renfermant du chrome, du vanadium et du molybdène. Elle est à l'avantage des solutions chlorhydriques exemptes de potasse.

Le dosage spectrophotométrique du chrome chromatographié, provenant d'une telle solution, est possible *sans interférence*, ni du fer, ni du molybdène, ni du vanadium, ni du tungstène. Ce dosage à l'échelle du microgramme est possible pour 10 μg avec une approximation maximum de $\pm 2\%$.

Les mêmes conditions chromatographiques, appliquées à des solutions de départ d'une autre nature (chlorhydrique-potassique ou potassique), donnent des chromatogrammes qui ne diffèrent pas énormément, à l'œil, des premiers, mais dont le contrôle quantitatif révèle pour le chrome des contaminations et des interférences dues au vanadium et au molybdène.

Il résulte de cette étude sur le chrome que la chromatographie des éléments mineurs des aciers spéciaux est quantitative dans les conditions qui seront décrites, lorsque la solution de départ est 85% *v/v* chlorhydrique concentré. Dans cette solution, peuvent coexister le chrome, le vanadium, le molybdène et le fer sans être cause d'interférence.

Lorsque le tungstène est présent dans l'alliage, il faut travailler en solution mixte chlorhydrique-potassique. Dans ce cas, le chrome ne se laisse doser quantitativement qu'en se référant à un diagramme spécial correspondant aux contaminants présents en solution.

Nous avons étudié les cas séparés de contamination du chrome par le vanadium et celui de la contamination par le molybdène (dans des proportions 1:1 et 1:10) et tracé les diagrammes correspondants. Dans le cas où l'alliage contient simultanément du tungstène, du chrome, du vanadium et du molybdène, ces diagrammes peuvent être utilisés. Pour mettre en solution, on suggérera, dans un cas semblable, d'extraire par l'acide chlorhydrique concentré tous les éléments de l'alliage qui sont susceptibles de passer en solution et de poursuivre par dissolution à la potasse sur le résidu ne contenant plus que le tungstène.

La présente étude n'est qu'une première étape d'une recherche dans ce domaine, ayant pour but d'atteindre sans difficulté la valeur exacte des teneurs des aciers en éléments spéciaux, en se servant de la séparation chromatographique.

En toutes conditions, le développement a été appliqué à des prises séchées, déposées sur papier desséché sur l'anhydride phosphorique pendant deux ou trois jours.

Le plan adopté pour l'exposé n'est pas le plan chronologique. Il comporte:

- 1^o l'étude des conditions de la chromatographie du chrome;
- 2^o l'étude quantitative du dosage spectrophotométrique du chrome;
- 3^o l'étude quantitative de l'élution du chrome;
- 4^o l'étude des interférences dans la spectrophotométrie du chrome, après élution;
- 5^o le contrôle de la reproductibilité des dosages de chrome, dans des conditions variées.

Étude qualitative des conditions de la chromatographie du chrome.

Le comportement chromatographique du chrome seul ou en mélange a été étudié au départ des trois types de solution dont la préparation sera donnée plus loin: solution chlorhydrique 85% *v/v*; solution chlorhydrique 85% *v/v* — potassique 1,12 g% *p/v*; solution potassique 1,12 g% *p/v*. Les prises sont toujours séchées à l'Infra-Rouge, 10 minutes. Le tableau I résume ces essais et leurs résultats.

Commentaires relatifs au tableau I.

Préparation des solutions de chrome, destinées à la chromatographie.

La solution *chlorhydrique-potassique* est préparée de la façon suivante:

La pesée de chromate de sodium (311,478 mg de CrO_4Na_2) est dissoute dans 10 ml d'eau bidistillée. Cette solution *refroidie* dans la glace est versée lentement, en agitant et en *refroidissant*, dans une solution *froide* de 1,12 g de potasse dans 5 ml d'eau et additionnée de 30 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le transvasement dans un matras de 100 ml de la solution résultante, revenue à la température ordinaire, se fait avec de l'acide chlorhydrique concentré, ainsi que la mise au trait. Cette solution titre 10 μg de chrome dans 0,01 ml.

Toutes les solutions mixtes où intervient le chrome sont préparées de la même façon. La solution contenant du tungstate de sodium se fait comme ci-dessus, en dissolvant le sel dans 5 ml de potasse à 22,3% (1,12 g de potasse dans 5 ml d'eau bidistillée). La solution contenant le molybdate d'ammonium et le vanadate d'ammonium est préparée en dissolvant ces sels dans l'eau bidistillée (10 ml) en même temps que le chromate.

En l'absence de tungstène, la solution peut être faite dans l'*acide chlorhydrique*, à 85% *v/v*, en suivant la même technique.

Tableau I. Étude qualitative du comportement chromatographique du chrome.

Expérience	Saturant et développement	Contaminant	Pré-saturation en heures	Durée de développement	Mise en solution	Éléments présents	Conditionnement du papier	Dimensions et position des taches	Possibilité de dosage
1	(1) $S = D$	(5)	24	240'	HCl conc. 10 ml% v/v	Cr + Mo V + Mo	—	A/C B/C Cr 0,00 0,18 V 0,06 0,36 Mo 0,70 1,00	Titrage V et Mo Spectrophotométrie Cr, V et Mo (10)
2	(1) $S = D$	(5)	68	17 ^h	HCl conc. 85 ml% v/v + KOH 1,12 g% p/v	Cr + Mo Cr	P ₂ O ₅	mm mm Cr/Mo 51 117 Cr 39 93	Spectrophot. Cr seul et contaminé par Mo
3	(2) $S \neq D$	(5)	24	120 à 240'	idem	Cr + W Cr Mo	—	mm mm W 30 45 Cr 70 124 Mo 182 210	Spectrophotométrie Cr et W (11)
4	(2) $S \neq D$	(6)	68 à 164	85 à 320'	idem	Cr W W, Cr, V Mo, Fe	—	Voir article sur les contaminations ⁴	Spectrophotométrie Cr et W Cr contaminé par Mo ⁴
5	(2) $S \neq D$	(7)	68 à 312	160 à 240'	HCl conc. 85 ml% v/v + KOH 1,12 g% p/v ou KOH 1,12 g% p/v	Cr W Cr + W W, Cr Mo, Fe	P ₂ O ₅	Variables selon les éléments en solution et le jour d'utilisation	Spectrophotométrie Cr et W Cr contaminé par Mo (12) Photométrie du V dans Cr
6	(2) $S \neq D$	(7)	92	17 ^h	HCl conc. 85 ml% v/v + KOH 1,12 g% p/v	Cr Cr + Mo	P ₂ O ₅	mm mm Cr/Mo 88 109 Cr 70 100	Spectrophotométrie du Cr Cr contaminé par Mo
7	(2) $S \neq D$	(8)	68	160'	HCl conc. 85 ml% v/v + KOH	Cr + Mo	—	mm mm Cr/Mo {53 86 50 104	Spectr. Cr et W Cr contaminé par Mo

La solution *potassique* est préparée de la façon suivante:

La pesée de chromate de sodium (311,478 mg de CrO_4Na_2) est dissoute dans 25 ml d'eau bidistillée. Cette solution est additionnée d'une solution de 1,12 g de potasse dans 25 ml d'eau bidistillée et revenue à la température ordinaire. Le tout est transvasé dans un matras de 100 ml et mis au trait avec de l'eau bidistillée.

Les solutions *alcalines* contenant du tungstate de sodium sont préparées en dissolvant ce sel dans la solution de potasse, la suite de la préparation restant identique. Les solutions alcalines contenant du molybdate d'ammonium sont préparées en dissolvant ce sel dans l'eau bidistillée en même temps que le chromate, la suite des opérations restant la même.

Les poids des sels correspondant à une solution contenant $10\text{ }\mu\text{g}$ d'élément par 0,01 ml sont pour un volume final de 100 ml de solution:

CrO_4Na_2	311,478 mg
$\text{Mo}_i(\text{NH}_4)_6 \text{O}_{24}, 4 \text{H}_2\text{O}$..	184,017 mg
VO_3NH_4	229,617 mg
$\text{WO}_4\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	179,398 mg

Les solutions chlorhydriques se colorent en vert. Les solutions chlorhydriques de tungstène seul se colorent en bleu, les éléments s'y trouvant à l'état réduit. Dans la pratique, lorsque l'on s'adresse à un acier au tungstène, il est possible de reproduire, à partir de cet acier, les solutions synthétiques analysées dans ce travail. Une solution simplement alcaline se fera par dilution aqueuse du produit de la fusion peroxydante.

Contamination.

L'absence de contamination ($S \neq D$ — exp. 3) a pour effet de rendre le dosage du tungstène peu reproductible d'un jour à l'autre. La contamination par l'acide formique (exp. 5) dans ces conditions combat assez efficacement la dispersion du tungstène dans le papier, ce qui se manifeste par des valeurs de densité optique plus élevées et par plus de reproductibilité dans le dosage spectrophotométrique que dans l'expérience 3. Bien que la présence du tungstène n'affecte pas le dosage du chrome, ces conditions ont été adoptées et sont recommandées pour le dosage quantitatif chromatographique du chrome⁴.

Présaturation.

Une présaturation suffisamment longue en présence du contaminant a été adoptée: pour permettre à l'acide formique d'agir sur la saturation et éviter une action ultérieure du saturant sur le développant, lors de son introduction dans la cuve. Sans cette précaution, le saturant et le développant deviennent rapidement hétérogènes. La durée minimum de 68 heures de présaturation a été adoptée (exp. 5).

Durée du développement.

Au cours de développements successifs, les taches paraissent changer de dimensions et de position (exp. 5). Pour maintenir entre les différentes taches d'éléments chromatographiés un espace régulier suffisant, permettant de les isoler pour les doser, il a été nécessaire de prévoir des développements de durée progressive en rapport avec l'âge de la cuve chromatographique. Les détails relatifs à l'étude de la présaturation, de la contamination, seront donnés à l'occasion de l'étude sur le tungstène.

Tableau II. Dispositions à prendre pour obtenir les meilleurs résultats quantitatifs lors des séparations chromatographiques d'avec le chrome.

Eléments en solutions à côté du fer	Nature de la solution	Condi- tions de l'expé- rience	Mode de dosage
Chrome + Vanadium	HCl 10% v/v	1	<i>Titration directe</i> sur papier
Chrome + Molybdène	HCl 10% v/v	1	<i>Titration directe</i> sur papier
Chrome + Vanadium + Molybdène	HCl 85% v/v	10	<i>Spectrophotométrie</i> du chrome, — aucune conta- mination — un seul dia- gramme <i>Photométrie</i> du vanadium
Chrome + Vanadium Chrome + Molybdène	HCl 85% v/v + KOH 1,12 g% p/v	5	<i>Spectrophotométrie</i> du chrome, diagramme spécial de dosage dans chacun des cas de conta- mination
Chrome + Tungstène	HCl 85% v/v + KOH 1,12 g% p/v	5	<i>Spectrophotométrie</i> du chrome, aucune conta- mination par le tungstène

Description de la chromatographie du chrome selon l'expérience n° 5.

Les tableaux suivants sont relatifs à des expériences de développement
— de solutions chlorhydriques de chrome, de chrome accompagné
de vanadium ou de molybdène,

— de solutions chlorhydriques-potassiques et potassiques de chrome, de
chrome accompagné de tungstène, de vanadium, de molybdène et de fer.

Ces solutions titrent 10 μ g de chaque élément au 0,01 ml. Leur
préparation a été donnée plus haut.

La prise de 0,01 ml est déposée sur une bandelette de papier Whatman
n° 4, de 1 cm $\times$ 25 cm, à 3,5 cm du bord supérieur de celle-ci. La prise
est faite à l'aide d'une microburette horizontale de 0,1 ml de capacité,
graduée au 0,001 ml.

Les bandelettes de papier sont préalablement séchées dans un cylindre de verre hermétique, contenant de l'anhydride phosphorique.

La prise, séchée 10 minutes à $\pm 38^\circ \text{C}$, sous une lampe infra-rouge, est développée dans une cuve de verre selon les conditions décrites ci-dessous:

Saturation de la cuve de verre ($38 \times 26 \times 26 \text{ cm}$).

Elle se fait à l'aide du mélange saturant d'alcool amylique (60 ml), de benzène (10 ml) et d'acide chlorhydrique concentré (30 ml). A côté du saturant sont disposés, dès le début de la saturation, 8 godets contenant en tout 17 ml d'acide formique (85%). Ce contaminant reste dans la cuve jusqu'à la fin de l'utilisation de celle-ci.

Dans ces conditions, la cuve est soumise à une *présaturation* d'au moins 68 heures avant sa première utilisation.

Développement chromatographique de la prise.

Huit bandelettes sont développées en même temps dans chaque cuve. Le développement est descendant. Le solvant développant est le mélange

Tableau III. Durée du développement en fonction du nombre de jours d'utilisation de la cuve.

Présaturation (heures)	Jour d'utilisa- tion	Durée du déve- loppement (minutes)
68	1er	160
92	2ème	200
116	3ème	240
140	4ème	280
164	5ème	320

d'acide formique (85%) (55 ml) et d'alcool amylique (45 ml). Il est utilisé pour une seule expérience et est retiré de la cuve une fois la chromatographie terminée. La durée du développement augmente en fonction du nombre d'utilisation de la cuve. Le tableau III mentionne ces conditions.

Révélation des taches.

Le développement terminé, les bandelettes sont retirées, séchées, et les taches sont révélées par vaporisation des réactifs appropriés.

Pour le *chrome*, le *molybdène* et le *vanadium*, on utilise une solution acétique d'oxine, préparée de la manière suivante:

On dilue au tiers avec de l'eau, la solution concentrée contenant 1 g d'oxine, 24 g d'acide acétique glacial, 16 g d'eau. A cette solution diluée, de l'acétate de soude ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) est ajouté, à raison de 10 g pour 100 ml.

La révélation des taches de *vanadium* chromatographié est plus nette et plus rapide si, avant la vaporisation de la solution acétique d'oxine, on vaporise une solution d'hypobromite (10 ml de soude caustique 2 N auxquels on ajoute 0,2 ml de brome).

Tableau IV. Dimensions des taches de chrome chromatographié (Expérience n° 5).

Solution chlorhydrique; 10 μg d'élément dans 0,01 ml.

Présaturation heures	Jour d'utilisa- tion	Durée du dévelop- pement	Chrome seul		Chrome + Vanadium				Chrome + Molybdène			
			queue mm	tête mm	Chrome		Vanadium		Chrome		Molybdène	
					queue mm	tête mm	queue mm	tête mm	queue mm	tête mm	queue mm	tête mm
68	1	160'	50	107			46	100			46	102
			48	109							60	94
92	2	200'	55	88			53	103			53	122
			57	93			48	90			43	114
120	3	240'	46	95			64	102			60	110
			50	96			45	95			200	
140	4	280'	56	108								
164	5	320'	48	84								

Solution chlorhydrique-potassique; 10 μg d'élément dans 0,01 ml.

Présaturation heures	Jour d'utilisa- tion	Durée du dévelop- pement	Chrome seul		Chrome + Tungstène				Chrome + Molybdène			
			queue mm	tête mm	Tungstène		Chrome		Chrome		Molybdène	
					queue mm	tête mm	queue mm	tête mm	queue mm	tête mm	queue mm	tête mm
68	1	160'	44	95	30	41	45	85	46	92	108	155
			45	93	30	41	46	83	51	96	108	152
92	2	200'			30	42	47	96				
					30	41	46	87				
92	2	200'	49	88	30	41	48	89	50	98	125	165
					30	41	49	92	51	97	120	163
116	3	240'			30	41	46	95	60	103	190	240
					30	41	53	91	55	83	188	234
116	3	240'			30	41	48	93				
					30	42	53	98				
116	3	240'	49	85	30	41	48	87	57	101	135	195
			45	80	30	41	47	88	59	98	141	194
140	4	280'			30	41	54	100	50	79		
					30	41	51	93				
140	4	280'	52	90	30	42	54	94	64	107	140	201
					30	42	51	89	65	112	150	205
164	5	320'	48	87					47	85	137	220
			53	90								
164	5	320'	55	93	30	42	52	90				
			52	89	30	41	53	91				
96	1	160'	56	98								
			60	100								
96	1	160'	48	96								
			44	95								

(Suite du tableau IV.)

Présaturation heures	Jour d'utilisa- tion	Durée du dévelop- pement	Chrome seul		Chrome + Tungstène				Chrome + Molybdène			
			queue mm	tête mm	Tungstène		Chrome		Chrome		Molybdène	
					queue mm	tête mm	queue mm	tête mm	queue mm	tête mm	queue mm	tête mm
164	2	200'			30	41	45	83				
					30	42	44	82				
284	4	280'							49	78		
									53	85		
68	1	17 ^h							106	140		
									105	150		disparu
92	2	17 ^h							86	108		
									68	100		disparu
140	4	17 ^h							100	142		disparu

Solution potassique; 10 μ g d'élément dans 0,01 ml.

68	1	160'			25	43	48	115				
					24	44	48	106				
92	2	200'			29	44	57	95				
					28	42	55	90				
120	2	200'	55	97	27	43	51	93	60	105	140	205
			57	100	27	43	54	97				
236	3	240'			28	44	50	95				
					25	44	50	95				
308	5	320'	56	108								
			53	106								
312	3	240'	58	110	27	42	49	107	69	126		
			52	110					63	116		

Dans ce tableau et ceux qui suivent, les données sont exprimées en mm, parce que le front liquide a disparu au cours du développement.

Pour le *tungstène*, on utilise une solution saturée de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique concentré contenant quelques gouttes de méthanol.

Ceci termine la partie qualitative du travail sur la chromatographie du chrome. Les conditions de séparation chromatographique du chrome d'autres éléments ont été établies.

Étude quantitative du dosage du chrome chromatographié.

Pour atteindre le chrome chromatographié, deux choses sont à préciser: les conditions de son microdosage et les conditions de son élution quantitative. Ce dernier point fera l'objet du 3^o — de ce travail, selon le plan établi à la page 553.

Mise au point du microdosage du chrome.

Il ne manque pas de méthodes de dosage du chrome en solution à l'échelle du microgramme. Ici, notre but est de doser le chrome à cette échelle, après contact avec le papier et chromatographie à l'aide de solvants organiques. Le papier réduit fortement les chromates et cette réduction est encore complétée selon le cas par l'action de solvants durant la chromatographie. En fin d'expérience, il faut donc prévoir un dosage applicable à des mélanges plus ou moins réduits de chromates en solution initiale acide ou alcaline. L'achèvement de la méthode chromatographique quantitative par *titrimétrie* réussit après oxydation. Ce procédé permet de gagner le temps de l'élution. C'est ainsi que nous avons débuté^{2,3}.

I. M. Kolthoff et *E. B. Sandell*⁵ ont préconisé d'utiliser l'action du bichromate sur l'iodure de sodium et de titrer l'iode libéré par l'anhydride arsénieux titré. La même technique est utilisable, selon ces auteurs, à partir de solutions réduites de chrome que l'on oxyde par le bromate ou le permanganate. *B. E. Saltzmann*⁶ préconise de se débarrasser de l'excès de permanganate par de l'azoture de sodium à 5%, tout en terminant le titrage de la même façon que *Kolthoff*. *P. F. Urone* et *H. K. Anders*⁷ ont préconisé une technique de dosage du chrome dans le sang, dans laquelle l'oxydation de l'élément est faite par le brome en milieu acétique, sulfurique ou alcalin. Après oxydation, les auteurs titrent le chromate par iodométrie. Toutes ces techniques ont été essayées à l'échelle préconisée par les auteurs et ensuite à l'échelle réduite du microgramme. A cette échelle, elles ont toutes échoué et il a fallu recourir à la méthode *colorimétrique*. Les méthodes *colorimétriques* font usage des techniques préconisées par *P. F. Urone* et *H. K. Anders* et celle de *B. E. Saltzmann*. Toutes deux oxydent le chrome par un moyen qui leur est propre et développent la coloration avec une solution alcoolique de diphénylcarbazine. Les deux techniques signalées ici ont donné satisfaction sur des solutions de sel. C'est avec la technique de *Saltzmann* que le travail quantitatif a été effectué.

Dosage spectrophotométrique du chrome seul en solution 10 µg au 0,01 ml.

0,01 ml de solution, prélevé exactement à $\pm 0,0001$ ml, est déposé dans un erlenmeyer en pyrex de 25 ml, avec 10 ml d'acide sulfurique 0,5 N et 0,5 ml de permanganate 0,1 N.

L'ensemble est porté pendant 20 minutes dans un bain d'eau bouillant (chronométré), après homogénéisation. L'excès de permanganate est décoloré à 100° C par une solution d'azoture de sodium à 5% ajoutée goutte à goutte toutes les 15 secondes. La décoloration parfaite étant obtenue, refroidir rapidement, transvaser quantitativement dans un matras jaugé de 25 ml, ajouter 1 ml de solution fraîche de diphénylcarbazine à 1% dans l'alcool éthylique (avec une ou deux gouttes d'acide

sulfurique concentré). Homogénéiser et attendre 1 minute pour que la couleur se développe.

Ajouter 2,5 ml de monophosphate de sodium (NaH_2PO_4) 4 M et porter à 25 ml avec de l'eau bidistillée. Les lectures se font au spectrophotomètre de Beckman, 30 minutes après l'addition des réactifs. La longueur d'onde utilisée est de 540 m μ , la fente est de 0,02 mm. On utilise la cellule photoélectrique U. V., les cuvettes contenant la solution ont 1 cm d'épaisseur. Au Spekker, c'est le filtre n° 605 qui est utilisé, le W. S. = 1 et les cuvettes ont 1 cm d'épaisseur.

A. *En solution chlorhydrique* (à l'absorptiomètre Spekker). *Unité du tambour* pour 10 μg /0,01 ml porté à 25 ml.

0,233 0,236 0,234 0,234 M/4 0,234.

B. *En solution chlorhydrique-potassique* (au spectrophotomètre Beckman).

Tableau V.

Prise de chrome, en μg					
6	8	9	10	11	12
Unité de densité optique (moyennes sur trois lectures):					
0,201	0,243	0,260	0,285	0,305	0,338
0,200	0,238	0,248	0,279	0,307	0,333
0,192	0,239	0,244	0,284	0,298	0,328
			0,288		0,327
			0,284		
			0,293		
			0,279		
			0,289		
Moyennes générales:					
0,197	0,240	0,250	0,285	0,303	0,331

Ce diagramme a été établi en vue du contrôle quantitatif des conditions chromatographiques. Ces valeurs s'écartent notablement de celles obtenues avec des solutions de chrome chromatographié et élué. Ces écarts pourraient provenir d'interférences dues au papier, au solvant chromatographique, à l'éluant et aux constituants de la prise. Dès lors la comparaison des résultats du chrome chromatographié devra se faire non pas directement par rapport à des *références en solution*, mais par rapport à des *références* où intervient le *papier*.

Dosage spectrophotométrique du chrome chromatographié.

Il apparaît que si l'on dépose la prise de 10 μg de chrome sur une bandelette de papier, chromatographiée au préalable, l'éluion de cette

référence de chrome donne une valeur au spectrophotomètre qui correspond à celle que l'on obtient pour la même prise de chrome ($10\text{ }\mu\text{g}$) chromatographiée et éluee dans les mêmes conditions. Ceci semble indiquer que le papier est atteint par la chromatographie.

Pour l'établissement des diagrammes de *référence*, on procède comme suit: des bandelettes de 7,0 cm, découpées dans du papier Whatman n° 4

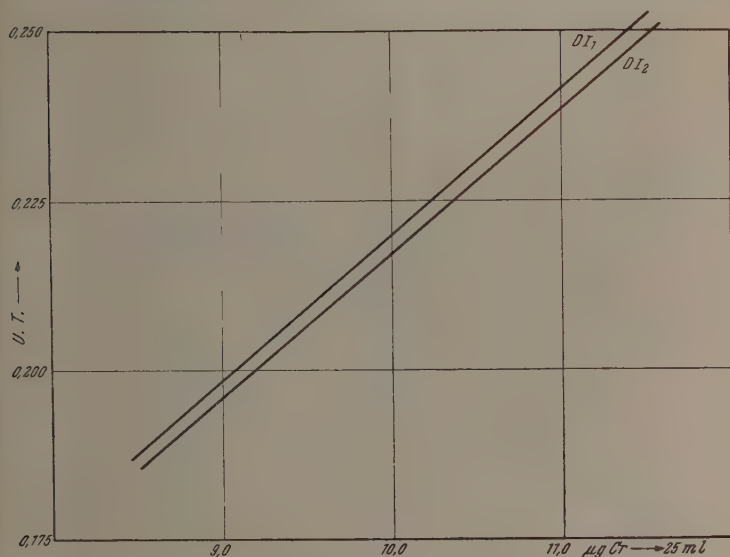


Fig. 1. Absorptiométrie du Chrome. Spekker — Filtre n° 605 — W. S. 1 — Cuvettes 1 cm, Solution chlorhydrique 85 % v/v, Diphénylcarbazine Light.
 DI_1 Chrome référence, DI_2 Chrome chromatographié.

chromatographié dans les conditions décrites de l'expérience n° 5, et portant 0,01 ml de solution de base, sont ensuite chargées de prises connues de chrome. Ces prises sont séchées, puis éluées pendant deux heures par de l'acide sulfurique 2 N. L'éluat et le lavage à l'eau bidistillée sont recueillis dans une fiole conique en pyrex de 25 ml. On y ajoute 2 ml d'acide sulfurique 0,5 N et 0,5 ml de permanganate 0,1 N. L'ensemble est porté pendant 20 minutes dans un bain d'eau bouillant après homogénéisation et la méthode est poursuivie comme décrite (p. 561). Les valeurs obtenues lors de la mesure de l'intensité de coloration doivent être corrigées pour un blanc (U. D. O. correspondant à 7,0 cm de papier découpés dans une bandelette chromatographiée dans les mêmes conditions, avec 0,01 ml de solution de base).

Pour le dosage des *taches chromatographiées* de chrome, la bandelette de papier Whatman n° 4 est chromatographiée dans les conditions décrites de l'expérience n° 5, portant 10 μg de chrome.

Les taches chromatographiées de chrome sont isolées sur une longueur de 7,0 cm, éluées et dosées comme il est décrit pour les références. Les

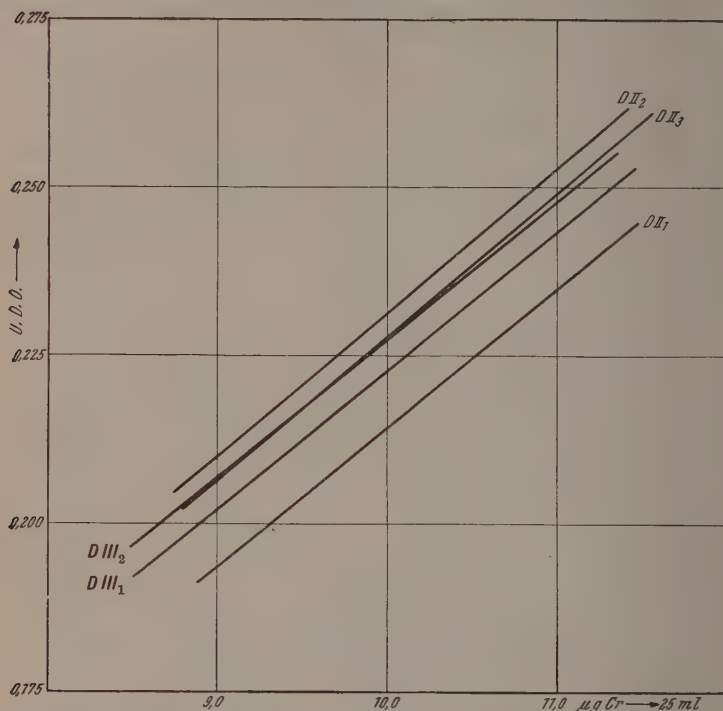


Fig. 2. Spectrophotométrie du Chrome. Beckman — $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ — F. 0,02 mm — Cell. phot.

U. V. — Cuvettes 1 cm, Solution chlorhydrique 85 % v/v — potassique 1,12 g % p/v.

DI_1 Diphénylcarbazine Light — Chrome référence et chromatographié.

DI_2 — Merk — Chrome référence.

DI_3 — Chrome chromatographié.

Solution potassique 1,12 g % p/v.

$DIII_1$ Diphénylcarbazine Light — Chrome référence.

$DIII_2$ — Chrome chromatographié.

valeurs obtenues lors de la mesure de l'intensité de coloration doivent aussi être corrigées pour un blanc (U. D. O. correspondant à 7,0 cm de papier découpés dans une bandelette chromatographiée, dans les mêmes conditions, avec 0,01 ml de solution de base).

Ce travail a dû se faire à l'aide de deux échantillons de diphénylcarbazine (Merck et Light). Il est nécessaire ici d'attirer l'attention sur la variabilité

des valeurs de la mesure de l'intensité de coloration obtenues avec les différents échantillons de diphénylcarbazine. Ceci implique, pour chaque nouvel échantillon, l'obligation d'établir un nouveau diagramme de référence.

Tableau VI. Diagramme de référence.

Références de chrome: 9,0 μ g	10,0 μ g	11,0 μ g
<i>Solution chlorhydrique</i>	<i>Absorptiomètre Spekker — Filtre 605 — W. S. = 1 — Cuvettes 1 cm</i>	
0,197/0,197/0,198/0,200 <i>M/4: 0,198</i>	0,226/0,218/0,219/0,221 0,220/0,216/0,221/0,220 0,223/0,214 <i>M/10: 0,220</i>	0,247/0,239/0,240/0,240 <i>M/4: 0,241</i> Unité du Tambour Diagramme I ₁ *
<i>Solution chlorhydrique- potassique</i>	<i>Spectrophotomètre Beckman — $\lambda = 540$ mμ — F = 0,02 mm — Cell. phot. U. V. — Cuvettes 1 cm</i>	
0,199/0,193 <i>M/2: 0,196</i>	0,211/0,212/0,212/0,213 0,215/0,210/0,212/0,212 <i>M/8: 0,212</i>	0,239/0,238 <i>M/2: 0,238</i> Unité Dens. Optique Diagramme II ₁ *
0,210/0,210 <i>M/2: 0,210</i>	0,232/0,233/0,228/0,233 <i>M/4: 0,231</i>	0,253/0,254 <i>M/2: 0,253</i> Unité Dens. Optique Diagramme II ₂ **
<i>Solution potassique</i>	<i>Spectrophotomètre Beckman — $\lambda = 540$ mμ — F = 0,02 mm — Cell. phot. U. V. — Cuvettes 1 cm</i>	
0,204/0,199 <i>M/2: 0,202</i>	0,222/0,222/0,225/0,231 0,218 <i>M/5: 0,223</i>	0,240/0,246 <i>M/2: 0,243</i> Unité Dens. Optique Diagramme III ₁ *

* Diphénylcarbazine Light.

** Diphénylcarbazine Merck.

Étude quantitative de l'élution du chrome.

Dans les conditions décrites ci-dessus pour chromatographier le chrome, son dosage a été contrôlé par la méthode de *Saltzmann*, après incinération et après élution.

La détermination quantitative du chrome, après *incinération*, ne nous a pas donné satisfaction. Les éléments du papier interfèrent considérablement dans les dosages spectrophotométriques subséquents. *L'élution* a dès lors été étudiée. Les taches de chrome chromatographié se trouvant sur des bandelettes de papier de 7—8 cm ont été éluées par la potasse

à 2% (*p/v*). Les résultats du dosage des éluats obtenus sont très mauvais. L'acide sulfurique dilué à différentes concentrations a ensuite été essayé comme éluant. Comme il ressort du tableau VIII, c'est une élution par l'acide sulfurique 2 N, pendant deux heures, qui semble convenir le mieux.

Tableau VII. Diagramme de dosage des taches chromatographiées de chrome.

Prises de chrome: 9,0 μ g	10,0 μ g	11,0 μ g
<i>Solution chlorhydrique</i>	<i>Absorptiomètre Spekker — Filtre 605 — W. S. = 1 — Cuvettes 1 cm</i>	
0,192/0,188/0,198/0,194 <i>M/4: 0,193</i>	0,221/0,215/0,218/0,277 0,220/0,225/0,217/0,217 0,221/0,216/0,220/0,218 0,220 <i>M/13: 0,219</i>	0,238/0,230/0,238/0,236 <i>M/4: 0,235</i> Unité du Tambour Diagramme I _a *
<i>Solution chlorhydrique-potassique</i>	<i>Spectrophotomètre Beckman — $\lambda = 540$ mμ — <i>F</i> = 0,02 mm — Cell. phot. U. V. — Cuvettes 1 cm</i>	
0,193/0,194/0,193 <i>M/3: 0,193</i>	0,223/0,219/0,216/0,211 <i>M/4: 0,217</i>	0,234/0,235/0,238/0,233 <i>M/4: 0,235</i> Unité Dens. Optique Diagramme II ₁ *
0,206/0,206/0,209/0,205 0,206/0,205/0,201/0,199 0,202/0,200 <i>M/10: 0,204</i>	0,233/0,230/0,222/0,223 0,235/0,232/0,226/0,229 0,224/0,223 <i>M/10: 0,228</i>	0,254/0,248/0,251/0,253 0,251/0,253/0,243/0,249 0,247/0,252 <i>M/10: 0,250</i> Unité Dens. Optique Diagramme II ₃ **
<i>Solution potassique</i>	<i>Spectrophotomètre Beckman — $\lambda = 540$ mμ — <i>F</i> = 0,02 mm — Cell. phot. U. V. — Cuvettes 1 cm</i>	
0,205/0,209 <i>M/2: 0,207</i>	0,226/0,220/0,218/0,222 0,230/0,223 <i>M/6: 0,223</i>	0,252/0,254 <i>M/2: 0,253</i> Unité Dens. Optique Diagramme III ₂ *

* Diphénylcarbazine Light.

** Diphénylcarbazine Merck.

Ce tableau étudie l'élution quantitative du *chrome chromatographié* en comparant les résultats de dosage à ceux obtenus dans une *solution chlorhydrique-potassique* contenant 10 μ g de chrome.

Entre ces deux dosages, il y a généralement des écarts assez grands que nous avons attribués au papier, au développant, à l'éluant et à la

Tableau VIII. Étude quantitative de l'élution du chrome.
Solutions chlorhydriques-potassiques — Diphénylcarbazine Merck.

Normalité de l'acide sulfurique utilisé comme éluant	Durée de l'élution en minutes	Longueur du papier élué en mm	Unité de densité optique	
			10 µg de chrome en solution	10 µg de chrome chromatographié et élué
Solution de chrome seul				
0,5	120	60	0,267	0,247 0,256 M/3 0,249 0,243
1,0	180	250	0,248	0,244 0,235 M/3 0,241 0,229
Solution de chrome, tungstène et molybdène				
0,5	120	70	0,237	0,237 0,228 0,226 M/4 0,230 0,228
1,0	90	70	0,237	0,225 0,226 M/3 0,226 0,226
1,0	120	70	0,237	0,232 0,223 M/3 0,228 0,228
Solution de chrome, tungstène, vanadium, molybdène, fer				
1,0	180	70	0,246	0,220 0,223 0,226 M/4 0,225 0,221
2,0	90	65	0,239	0,227 0,227 0,224 M/4 0,226 0,228
2,0	120	65	0,238	0,224 0,233 0,226 M/4 0,227 0,224
2,0	60	75	0,265	0,246 0,249 M/3 0,248 0,249
2,0	120	75	0,271	0,249 0,253 M/3 0,250 0,249
2,0	120	80	0,270	0,255 0,253 M/3 0,257 0,263
2,0	120	85	0,267	0,255 0,256 M/3 0,257 0,259

composition de la prise. C'est pour réduire ces écarts que nous avons repris l'étude quantitative de l'élution du chrome en comparant les résultats de dosage de l'élément chromatographié à ceux de références préparées sur papier chromatographié (pour la manière de faire les

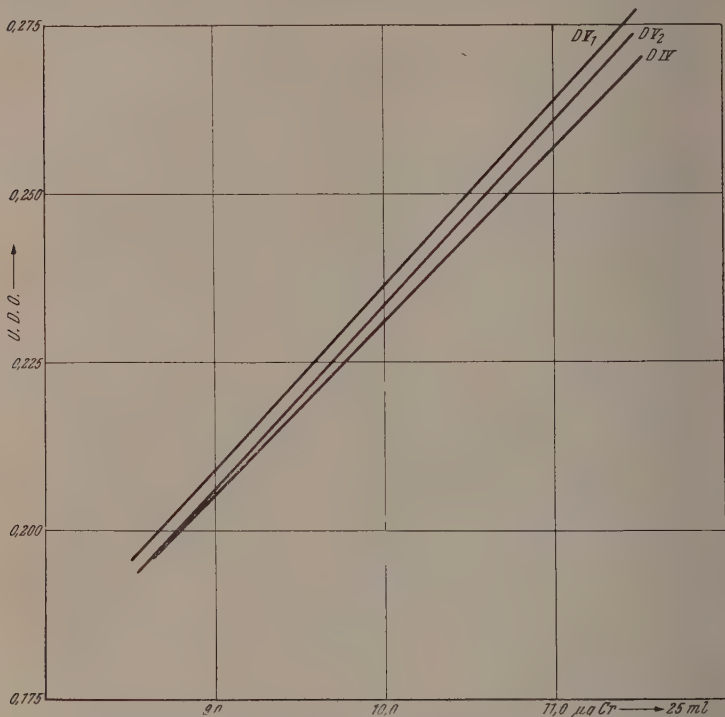


Fig. 3. Spectrophotométrie du Chrome en présence de Molybdène et de Vanadium.

Beckman — $\lambda = 540 \mu$ — F. 0,02 mm — Cell. phot. U. V. — Cuvettes 1 cm.

Solution chlorhydrique 85 % v/v — potassique 1,12 g % p/v.

D IV Diphenylcarbazide Light — Chrome séparé du Molybdène par chromatographie.

D V₁ — Chrome et Vanadium élués ensemble.

D V₂ — Chrome et Vanadium chromatographiés et élués ensemble.

références, voir page 563). La durée d'élution a été étudiée dans ces conditions, à l'aide d'acide sulfurique 2 N choisi comme éluant. On a procédé de même pour des solutions de chrome seul, de chrome contenant du tungstène ou du molybdène.

Les tableaux suivants rendent compte des résultats en unité de densité optique et leur conversion en microgrammes a été obtenue en se servant des diagrammes II₁, II₂ et II₃ dans le cas des références, du

chrome seul, du chrome séparé du tungstène. Le chrome séparé du molybdène a été évalué d'après le diagramme IV (au départ de solutions chlorhydriques-potassiques). Les résultats de ces études ont été utilisées sans modification, lorsque le contrôle s'appliquait à des solutions de départ d'une autre nature.

Tableau IX. Étude quantitative de la durée d'élution du chrome. Solutions chlorhydriques-potassiques de chrome. Eluant: SO_4H_2 2 N-Diphényl-carbazide Light.

Durée d'élution (heures)	Prise μg	Elution de références		Elution de chrome seul chromatographié	
		U. D. O.	μg	U. D. O.	μg
2	9	Diagramme II ₁		Diagramme II ₁	
		0,199/0,193	9,26/9,00 <i>M/2: 9,13</i>	0,193/0,194 0,193	9,00/9,02 9,00 <i>M/3: 9,00</i>
2	10	0,211/0,212 0,215/0,212 0,212/0,213 0,210/0,212	9,84/9,88 10,02/9,88 9,88/9,94 9,80/9,88 <i>M/8: 9,88</i>	0,223/0,219 0,216/0,211	10,42/10,22 10,08/9,84 <i>M/4: 10,14</i>
		0,239/0,238	11,18/11,14 <i>M/2: 11,16</i>	0,234/0,235 0,238/0,233	10,94/11,00 11,14/10,90 <i>M/4: 10,99</i>
3	9	0,201/0,185	9,34/8,60 <i>M/2: 8,97</i>	0,189/0,185	8,78/8,60 <i>M/2: 8,69</i>
3	10	0,205/0,212 0,203/0,210 0,209/0,215 0,209	9,54/9,88 9,46/9,80 9,74/10,02 9,74 <i>M/7: 9,74</i>	0,210/0,208	9,80/9,70 <i>M/2: 9,75</i>
3	11	0,240/0,225	11,24/10,52 <i>M/2: 10,88</i>	0,231/0,226	10,80/10,56 <i>M/2: 10,68</i>
4	10	0,210/0,211 0,205	9,80/9,84 9,54 <i>M/3: 9,72</i>		

De l'examen de ces deux tableaux (IX et X), il faut conclure que les résultats ne s'améliorent pas lorsque l'élution du chrome par l'acide sulfurique 2 N est prolongée. On s'en tient donc à une durée d'élution de deux heures, par cet éluant.

Tableau X. Étude quantitative de la durée d'élution du chrome. Solutions chlorhydriques-potassiques de chrome. Eluant: SO_4H_2 2 N-Diphényl-carbazide Light.

Durée d'élution (heures)	Prise μg	Elution du chrome séparé du tungstène		Elution du chrome séparé du molybdène	
		U. D. O.	μg	U. D. O.	μg
		Diagramme II ₁		Diagramme IV	
2	9	0,189/0,185 0,183/0,191 0,189	8,80/8,60 8,50/8,88 8,80 <i>M/5: 8,71</i>	0,206/0,204	9,04/8,96 <i>M/2: 9,00</i>
2	10	0,216/0,212 0,213/0,212 0,211	10,08/9,88 9,94/9,88 9,84 <i>M/5: 9,92</i>	0,232/0,233	10,04/10,08 <i>M/2: 10,06</i>
2	11	0,229/0,231 0,227/0,234 0,229	10,72/10,80 10,60/10,94 10,72 <i>M/5: 10,73</i>	0,262/0,253	11,20/10,86 <i>M/2: 10,53</i>
3	9	0,198/0,191 0,190/0,192	9,22/8,88 8,84/8,94 <i>M/4: 8,97</i>	0,217/0,218 0,215/0,212	9,46/9,50 9,38/9,26 <i>M/4: 9,40</i>
3	10	0,215/0,212 0,207/0,216	10,02/9,88 9,64/10,08 <i>M/4: 9,90</i>	0,239/0,236 0,240/0,235	10,30/10,20 10,34/10,16 <i>M/4: 10,25</i>
3	11	0,237/0,234 0,232/0,233	11,10/10,94 10,86/10,90 <i>M/4: 10,95</i>	0,259/0,254 0,257/0,256	11,10/10,90 11,00/10,98 <i>M/4: 10,99</i>
4	9			0,203/0,204 0,216/0,203	8,92/8,96 9,42/8,92 <i>M/4: 9,05</i>
4	10			0,223/0,216 0,237/0,232	9,68/9,42 10,24/10,04 <i>M/4: 9,84</i>
4	11			0,250/0,243 0,260/0,258	10,74/10,46 11,74/11,06 <i>M/4: 10,85</i>

Étude des interférences dans la spectrophotométrie du chrome, après élution.

(Molybdène—Vanadium—Tungstène)

Nous avons vu dans la partie qualitative que les conditions chromatographiques ont été étudiées de telle manière que les taches des principaux constituants des chromatogrammes soient séparées.

Le vanadium chevauche toujours le chrome, dans les conditions de l'expérience n° 5. Toutefois, il n'interfère plus dans le dosage du chrome par la diphenylcarbazine, comme nous le pratiquons, et dans les proportions de 10 μ g de chrome pour 10 μ g de vanadium, à condition de partir d'une solution chlorhydrique 85% *v/v*.

La référence et le coloré sont identiques, aux erreurs d'expérience près, comme le montrent les chiffres suivants:

Solution chlorhydrique 85% <i>v/v</i>		Absorptiomètre Spekker — Filtre n° 605 — W. S. = 1 — Cuvettes 1 cm	
Référence	Unité du tambour	Eluant	Unité du tambour
pour 10 μ g de chrome élué	0,221/0,223	pour 10 μ g chrome + 10 μ g vanadium élués	0,218/0,219/0,217
	0,218/0,223		0,221/0,220/0,216
	0,218/0,222		0,221/0,221/0,216
		pour 10 μ g chrome + 10 μ g molybdène élués	0,217/0,219

Dans les conditions des expériences 5 et 8, la chromatographie d'une solution chlorhydrique-potassique contenant du chrome et du tungstène conduit à une valeur de chrome identique à celle d'une référence. D'ailleurs, l'élution d'une tache de chrome et de tungstène déposée sur papier chromatographié conduit à la même valeur. Ceci indique qu'il n'y a pas d'interférence du fait de la présence du tungstène dans ce cas.

Tableau XI. Spectrophotométrie du chrome en présence de tungstène (au départ d'une solution chlorhydrique 85% *v/v* — potassique 1,12 g% *p/v*).

N° exp.	Référence chrome Cr 10 μ g U. D. O.	Chrome séparé chromatographiquement du tungstène Cr/W 10 μ g/10 μ g U. D. O.	Chromé et tungstène élués ensemble Cr + W 10 μ g + 10 μ g U. D. O.
5*	0,211/0,207/0,209 0,209/0,213/0,212 <i>M/6: 0,210</i>	0,214/0,213/0,211 0,213/0,211 <i>M/5: 0,212</i>	0,209/0,211/0,212 <i>M/3: 0,210</i>
8**	0,217/0,215 <i>M/2: 0,216</i>	0,217/0,215/0,217 <i>M/3: 0,216</i>	

* Saturant: alc. amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + ac. chlorhydrique conc. (30 ml); développant: alc. amylique (45 ml) + ac. formique (85%) (55 ml); contaminant: 17 ml d'acide formique (85%); durée habituelle de développement.

** Saturant: couche aqueuse du mélange alc. amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + ac. chlorhydrique conc. (30 ml) + ac. formique (85%) (55 ml) + eau (155 ml); développant: couche organique de ce mélange; sans contaminant; durée habituelle de développement.

A partir d'une *solution potassique* contenant du *chrome* et du *tungstène*, les valeurs en unité de densité optique sont équivalentes à celles des références pour des taches de chrome et de tungstène chromatographiées et éluées, et pour celles de chrome et de tungstène éluées d'un papier chromatographié préalablement. Ici non plus, il n'y a pas d'interférence.

Tableau XII. Spectrophotométrie du chrome en présence de tungstène
(au départ d'une solution potassique 1,12 g% *p/v*).

N° exp.	Référence chrome Cr 10 µg U. D. O.	Chrome séparé chromatographiquement du tungstène Cr/W 10 µg/10 µg U. D. O.	Chrome et tungstène élus ensemble Cr + W 10 µg + 10 µg U. D. O.
5*	0,222/0,222/0,225 0,231 M/4: 0,225	0,223/0,225/0,224 0,224/0,227 M/5: 0,225	0,225/0,234/0,224 M/3: 0,227

* Saturant: alc. amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + ac. chlorhydrique conc. (30 ml); développant: alc. amylique (45 ml) + ac. formique (85%) (55 ml); contaminant: 17 ml d'acide formique (85%); durée habituelle de développement.

Le *tungstène* ne donne lieu à aucune interférence, quelle que soit la nature de la solution de départ.

Par conséquent, le diagramme (I) tracé pour la colorimétrie du chrome chromatographié peut servir au dosage de cet élément, quand il est séparé des autres par chromatographie, selon les conditions de l'expérience n° 5, à condition de partir d'une solution purement chlorhydrique à 85% *v/v*.

Les interférences sont très perceptibles lorsque la solution de départ est chlorhydrique-potassique ou potassique.

A. Interférence due au molybdène — la solution étant chlorhydrique-potassique.

Les chromatogrammes (chrome/molybdène) développés selon les conditions de l'expérience n° 5 et élués dans les conditions habituelles, donnent pour 10 µg de chrome séparés de 10 µg de molybdène un excédent de 0,020 à 0,026 unité de densité optique sur les références correspondantes de chrome. Si la proportion de molybdène présent dans la prise est de 100 pour 10 µg de chrome, le résultat du dosage ne dépasse que de 0,010 la valeur de la référence correspondante.

En vue des dosages à faire dans ces conditions (en présence de tungstène dans l'alliage), nous avons tracé un diagramme spécial (D IV) de dosage du chrome séparé chromatographiquement du molybdène (1:1) au départ d'une solution chlorhydrique 85% *v/v* contenant 1,12 g% *p/v* de potasse.

La diphénylcarbazide ne semble pas très sensible à une variation des proportions relatives chrome-molybdène, dans les limites (1:1) et (1:10). La contamination de la cuve par un mélange acide formique et eau, au lieu d'acide formique (85%), donne des résultats déficitaires. Les taches de chrome sont très dispersées (expérience 7).

On a recherché si l'augmentation de durée de développement n'éliminerait pas l'interférence du molybdène. Des expériences, dans lesquelles le développement a duré 17 heures, ont été effectuées (expérience 6). Il est à remarquer que le sens et l'ordre de grandeur de la perturbation restent constants, même après une durée de développement de 17 heures, et pour des proportions de chrome et de molybdène qui vont de (1:1) à (1:10). Une expérience d'une durée de 17 heures, réalisée avec un saturant identique au développant et sans agent de contamination de la cuve, a donné des résultats de dosage du chrome fort semblables aux précédents. La différence entre les valeurs de densité optique pour le chrome séparé, élué, et la référence correspondante, est de 0,015 U. D. O. (expérience 2).

Nous avons aussi essayé un compromis entre les conditions des expériences 5 et 7, en les transformant en expérience de chromatographie de *partage*. Les solvants organiques sont agités dans les mêmes proportions [alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique conc. (30 ml) + acide formique (85%) (55 ml) avec 155 ml d'eau].

La couche aqueuse sert à la saturation, la couche organique au développement. Le mélange chrome-molybdène est chromatographié dans ces conditions, sur papier non conditionné.

Il en résulte une séparation quantitative chrome-molybdène assez semblable à celle de l'expérience 5. Le dosage du chrome élué après séparation du molybdène, dans ces conditions de partage, donne des valeurs d'U. D. O. de 0,227—0,228, alors que la référence correspondante donne 0,219—0,222. Par comparaison aux résultats des expériences précédentes, il faut en déduire que l'exaltation due au molybdène est ici un peu plus faible. Un nouveau diagramme de dosage du chrome serait à tracer dans ces conditions plus avantageuses, au départ de solutions chlorhydriques-potassiques.

Spectrophotométrie du chrome séparé du molybdène (mise en solution chlorhydrique-potassique).

Dans la suite du travail et dans le but de contrôler cette séparation, nous avons utilisé un diagramme conventionnel pour le dosage du chrome (réalisé dans les conditions de l'expérience 5). Des mélanges, chlorhydriques-potassiques, contenant 10 μ g de chrome et 10 μ g de molybdène

par 0,01 ml, ont été chromatographiés. Dans chaque cuve, quatre bandelettes portent 0,01 ml du mélange. Deux d'entre-elles servent au contrôle qualitatif. Deux bandelettes portent chacune $9\mu\text{g}$ des mêmes éléments et deux autres en portent $11\mu\text{g}$. Enfin, deux bandelettes sont réservées à la réalisation des blancs. A cet effet, on dépose sur le papier 0,01 ml de solution chlorhydrique-potassique de base. Une fois chromatographiées, les bandelettes sont traitées de la même manière que lors de l'établissement des autres diagrammes de dosage du chrome.

Tableau XIII. Interférences du molybdène dans le dosage spectrophotométrique du chrome

(au départ d'une solution chlorhydrique 85% *v/v* — potassique 1,12 g₁₀₀ *p/v*).

N° exp.*	Référence chrome	Chrome séparé chromato- graphiquement du molybdène		Chrome et molybdène élués ensemble	
	Cr 10 μg U. D. O.	Cr/Mo 10 μg /10 μg U. D. O.	Cr/Mo 10 μg /100 μg U. D. O.	Cr + Mo 10 μg + 10 μg U. D. O.	Cr + Mo 10 μg + 100 μg U. D. O.
5	0,212	0,232/0,233		0,239/0,239 0,239	
,,	0,210	0,240/0,240			
	0,218	0,239			
,,	0,212	0,229/0,241			
	0,218	0,235			
,,	0,217		0,227/0,226		
	0,214		0,222		
,,	0,214				0,229/0,222
	0,212				0,222
	0,219				0,224/0,226
,,	0,211				0,224/0,225
		0,227/0,238 0,239	0,226/0,224 0,227		
7	0,205 0,213	0,202/0,188			
6	0,205 0,206	0,227/0,235			
,,		0,238/0,234	0,228/0,224		
2	0,207 0,217	0,227/0,228			
8	0,219 0,222	0,227 0,228			
9	0,222 0,224	0,230 0,243			

* N° 5: Saturant: 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc.

Tableau XIV. Diagramme de dosage du chrome séparé du molybdène.

Références: 9,0 μg	10,0 μg	11,0 μg
Beckman — $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ — $F = 0,02 \text{ mm}$ Cell. phot. U. V. — Cuvettes: 1 cm		
0,206/0,204 <i>M/2: 0,205</i>	0,232/0,233 <i>M/2: 0,232</i>	0,262/0,253 <i>M/2: 0,257</i> Unité Densité Optique Diagramme IV (v. page 568) Diphénylcarbazide Light

La solution étant potassique.

En milieu potassique, le dosage du chrome, en présence de molybdène, a donné les valeurs d'U. D. O. suivantes (Beckman — Expérience 5):

— *Références* de 10 μg de chrome (déposés sur papier chromatographié et élués): U. D. O. 0,226.

Développant: 45 ml alc. amylique + 55 ml ac. formique, 85%.
Contaminant: 17 ml d'ac. formique, 85%.

Durée du développement: habituelle.

N° 7: Saturant: 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc.

Développant: 45 ml alc. amylique + 55 ml ac. formique, 85%.
Contaminant: 17 ml d'ac. formique, 85% + 50 ml d'eau.

Durée du développement: habituelle.

N° 6: Saturant: 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc.

Développant: 45 ml alc. amylique + 55 ml ac. formique, 85%.
Contaminant: 17 ml d'ac. formique, 85%.

Durée du développement: 17 heures.

N° 2: Saturant: 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc.

Développant: 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc.

Contaminant: aucun.

Durée du développement: 17 heures.

N° 8: Saturant: couche aqueuse du mélange 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc. + 55 ml ac. formique, 85% + 155 ml d'eau.

Développant: couche organique de ce mélange.

Contaminant: aucun.

Durée du développement: habituelle.

N° 9: Saturant: 95 ml méthyl-éthyl-cétone + 5 ml ac. chlorhydrique conc.

Développant: 95 ml acétone + 5 ml ac. chlorhydrique conc.

Contaminant: 19 ml d'acétone + 1 ml ac. chlorhydrique conc.

Durée du développement: 80 minutes.

- 10 μg de chrome élués en présence de 10 μg de molybdène (déposés sur papier chromatographié et élués): U. D. O. 0,199 à 0,205—0,199.
- 10 μg de chrome séparés de 10 μg de molybdène par chromatographie et élués: U. D. O. 0,195—0,197—0,198—0,201.

La présence de molybdène diminue les valeurs d'U. D. O. relatives au dosage du chrome, au départ de solution potassique. Il en résulte qu'il faudrait aussi travailler à l'aide d'un diagramme spécial, pour l'interprétation quantitative des séparations chrome-molybdène.

Ce diagramme n'a pas été tracé, la chromatographie et le dosage du chrome étant meilleurs au départ de solutions chlorhydriques et chlorhydriques-potassiques (expérience 5).

B. Interférence due au vanadium — la solution étant chlorhydrique-potassique.

Contrairement à ce qui se passe lorsque la tache est constituée de chrome et de vanadium et qu'elle provient d'une solution chlorhydrique, il y a interférence lorsqu'elle est d'origine chlorhydrique-potassique.

Le tableau suivant donne la valeur de ces interférences selon les conditions expérimentales des expériences 5 et 8.

Tableau XV. Interférences du vanadium dans le dosage spectrophotométrique du chrome
(au départ d'une solution chlorhydrique 85% *v/v* — potassique 1,12 g% *p/v*).

N° exp.*	Référence chrome Cr 10 μg U. D. O.	Chrome chromatographié en présence de vanadium Cr + V 10 μg + 10 μg U. D. O.	Chrome et vanadium élus ensemble Cr + V 10 μg + 10 μg U. D. O.
5	0,214	0,230/0,232	0,236/0,241
	0,218	0,239/0,230	0,232/0,242
8	0,215	0,231/0,227/0,230	
	0,216		

* N° 5: Saturant: 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc.

Développant: 45 ml alc. amylique + 55 ml ac. formique, 85%.

Contaminant: 17 ml ac. formique, 85%.

Durée du développement: habituelle.

N° 8: Saturant: couche aqueuse du mélange 60 ml alc. amylique + 10 ml benzène + 30 ml ac. chlorhydrique conc. + 55 ml ac. formique, 85% + 155 ml d'eau.

Développant: couche organique de ce mélange.

Contaminant: aucun.

Durée du développement: habituelle.

Spectrophotométrie du chrome en présence de vanadium
(mise en solution chlorhydrique-potassique).

Le mode opératoire employé est le même que celui des cas précédents. Deux diagrammes ont été tracés: le premier, en éluant des quantités égales de chrome et de vanadium déposées sur du papier chromatographié, le second, en éluant des taches de chrome et de vanadium chromatographiés ensemble.

Tableau XVI. Diagramme de dosage du chrome en présence de vanadium.

Références: 9,0 μ g	10,0 μ g	11,0 μ g
Beckman — $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ — $F = 0,02 \text{ mm}$ Cell. phot. U. V. — Cuvettes: 1 cm		
0,211/0,207	0,232/0,242	0,263/0,266
0,205/0,208	0,236/0,241	0,261/0,262
<i>M/4:0,207</i>	<i>M/4:0,237</i>	<i>M/4:0,263</i>
Taches chromatographiées 9,0 μ g	10,0 μ g	11,0 μ g
0,206/0,215	0,230/0,232	0,251/0,254
0,207/0,206	0,239/0,230	0,252/0,254
<i>M/4:0,209</i>	<i>M/4:0,233</i>	<i>M/4:0,253</i>
		Unité Densité Optique Diagrammes V_1 et V_2 (v. page 568) Diphényl. Light

Contrôle de la reproductibilité des dosages de chrome dans des conditions variées.

Pour doser du chrome isolé par chromatographie sur papier, il convient de procéder de la manière suivante:

1. *Conditionnement du papier*: les bandelettes découpées ($25 \times 1 \text{ cm}$) sont séchées pendant quelques nuits dans une enceinte contenant de l'anhydride phosphorique.

2. *Conditionnement des cuves à chromatographie*: ($38 \times 26 \times 26 \text{ cm}$).

Le saturant (100 ml) est le mélange alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique concentré (30 ml). Il est réparti dans quatre cristallisoirs au fond de la cuve et dans un cristallisoir au niveau des nacelles d'alimentation du développant. *Le contaminant*: En même temps que le saturant, 17 ml d'acide formique concentré (85%) sont introduits dans 8 récipients indépendants.

Une présaturation de 68 heures est nécessaire avant la première utilisation de la cuve (voir partie qualitative).

Le *développant* est un mélange de 45 ml d'alcool amylique + 55 ml d'acide formique concentré (85%).

Tableau XVII. Reproductibilité du dosage de chrome chromatographié

1° (au départ de solution chlorhydrique 85% v/v — Absorptiomètre *Spekker*).

Prise en µg	Chrome seul		Chrome chromatographié en présence de vanadium		Chrome séparé du molybdène	
	U. T.	µg	U. T.	µg	U. T.	µg
Diagramme I ₁ — Diphénylcarbazine Light						
9	0,192/0,188	8,72/8,52				
	0,198/0,194	9,00/8,80				
		<i>M/4: 8,76</i>				
10	0,221/0,215	10,06/9,78	0,218/0,218	9,92/9,92	0,215/0,216	9,78/9,96
	0,227/0,218	10,34/9,92	0,216/0,221	9,82/10,06	0,219/0,222	9,88/9,96
	0,217/0,225	9,88/10,24	0,220/0,216	10,00/9,82	0,217/0,218	9,82/9,82
	0,220/0,217	10,00/9,88	0,221/0,221	10,06/10,06	0,219/0,218	10,10/9,92
	0,221/0,216	10,06/9,82	0,216	9,82	0,216	9,92
	0,220/0,218	10,00/9,92		<i>M/9: 9,94</i>		<i>M/9: 9,90</i>
	0,220	10,00				
		<i>M/13: 9,99</i>				
11	0,238/0,230	10,86/10,48				
	0,238/0,236	10,86/10,76				
		<i>M/4: 10,74</i>				

2° (au départ de sol. chlorhydrique 85% v/v — potassique 1,12 g% p/v — Spectr. *Beckman*).

Prise en µg	Chrome seul		Chrome séparé du tungstène		Chrome séparé du molybdène	
	U. D. O.	µg	U. D. O.	µg	U. D. O.	µg
9	Diphényl. <i>Light</i> , Diagr. II ₁		Diphényl. <i>Light</i> , Diagr. II ₁		Diphényl. <i>Light</i> , Diagr. IV	
	0,193/0,194	8,98/9,02	0,189/0,185	8,80/8,60	0,206/0,204	9,04/8,96
	0,193	8,98	0,183/0,191	8,50/8,88		<i>M/2: 9,00</i>
		<i>M/3: 8,99</i>	0,189	8,80		
10			<i>M/5: 8,71</i>			
	0,223/0,219	10,42/10,22	0,216/0,212	10,08/9,88	0,232/0,233	10,04/10,08
	0,216/0,211	10,08/9,84	0,213/0,212	9,94/9,88		<i>M/2: 10,06</i>
		<i>M/4: 10,74</i>	0,211	9,84		
11			<i>M/5: 9,92</i>			
	0,234/0,235	10,96/11,00	0,229/0,231	10,72/10,80	0,262/0,263	11,20/10,86
	0,238/0,233	11,14/10,90	0,227/0,234	10,60/10,94		<i>M/2: 11,03</i>
		<i>M/4: 11,00</i>	0,229	10,72		
				<i>M/5: 10,75</i>		

3° (au départ de sol. chlorhydrique 85% *v/v* — potassique 1,12 g% *p/v* — Spectr. *Beckman*).

Prise en µg.	Chrome seul		Chrome séparé du tungstène	
	U. D. O.	µg	U. D. O.	µg
Diagramme II ₂ — Diphénylcarbazine <i>Merck</i>				
9	0,206/0,206/0,209 0,205/0,206/0,205 0,201/0,199/0,202 0,200	8,80/8,80/8,96 8,76/8,80/8,76 8,58/8,50/8,64 8,54 <i>M/10: 8,72</i>	0,202/0,201/0,201 0,203/0,210/0,206 0,206	8,64/8,58/8,58 8,68/9,00/8,82 8,82 <i>M/7: 8,73</i>
10	0,233/0,230/0,222 0,223/0,235/0,232 0,226/0,224/0,229 0,223	10,06/9,94/9,56 9,60/10,16/10,02 9,74/9,66/9,88 9,60 <i>M/10: 9,82</i>	0,228/0,227/0,229 0,236/0,234/0,232 0,231	9,84/9,80/9,90 10,22/10,12/10,02 9,98 <i>M/7: 9,98</i>
11	0,254/0,248/0,251 0,253/0,251/0,253 0,243/0,249/0,247 0,252	11,06/10,76/10,92 11,00/10,92/11,00 10,54/10,82/10,74 10,96 <i>M/10: 10,88</i>	0,243/0,239/0,255 0,248/0,259/0,252 0,250	10,54/10,36/11,10 10,78/11,30/10,96 10,88 <i>M/7: 10,94</i>

4° (au départ de solution potassique 1,12 g% *p/v* — Spectrophotomètre *Beckman*).

Prise en µg	Chrome seul		Chrome séparé du tungstène		Chrome séparé du molybdène	
	U. D. O.	µg	U. D. O.	µg	U. D. O.	µg
9	Diphényl. Light, Diagr. III ₁ 0,205/0,209		Diphényl. Light, Diagr. III ₁		Diphényl. Light	
		9,14/9,34 <i>M/2: 9,24</i>				—
10	0,226/0,220 0,218/0,222 0,230/0,223	10,14/9,88 9,76/9,96 10,26/10,02 <i>M/6: 10,00</i>	0,223/0,225 0,224/0,224 0,227	10,02/10,10 10,06/10,06 10,20 <i>M/5: 10,08</i>	0,195/0,197 0,198/0,201	—
11	0,252/0,254	11,42/11,52 <i>M/2: 11,47</i>				

3. *Le développement* est descendant et a lieu sur des prises de 0,01 ml de solution, séchées 10 minutes à l'Infra-Rouge. Sa durée est progressive selon l'âge de la cuve, le minimum étant de 160 minutes, lors du premier jour d'utilisation (voir partie qualitative).

En vue du dosage, il est nécessaire de préparer en même temps:

a) deux bandelettes portant 0,01 ml de solution à analyser, à révéler ultérieurement pour localiser les taches. Nous rappelons que la localisation

est influencée par la nature des autres éléments en solution (voir partie qualitative).

b) deux bandelettes portant 10 μg de chrome (solution connue).

c) deux bandelettes référence (papier à chromatographier, avec 0,01 ml de solution de base). On y déposera au moment de l'élution 10 μg de chrome à éluer.

d) deux bandelettes portant 0,01 ml de solution à analyser.

4. L'élution s'effectue en deux heures, par l'acide sulfurique 2 N, sur les taches découpées dans les bandelettes (b), (c) et (d). L'éluat est transvasé après traitement dans des matras de 25 ml.

5. Le dosage se fait au Beckman, 30 minutes après la mise au trait, à la longueur d'onde de 540 $m\mu$, avec une fente de 0,02 mm. On utilise la cellule photoélectrique U. V., des cuvettes de 1 cm d'épaisseur. Dans certains cas, le contrôle s'est fait à l'absorptiomètre Spekker (filtre n° 605 — W. S. = 1 — cuvettes 1 cm).

L'éluat provenant de (b) contrôle le point 10 μg des diagrammes I et II.

L'éluat provenant de (c) contrôle le point 10 μg référence des diagrammes I et II.

L'éluat provenant de (d) permet de déterminer la concentration de la solution inconnue (diagrammes I et II).

Ces matras sont accompagnés d'un blanc pour correction de la part d'influences globales.

Ce blanc se fait en utilisant des bandelettes de papier chromatographié, portant 0,01 ml de solution de base, élué et préparé comme les colorés. Lorsque du molybdène est présent dans une solution inconnue chlorhydrique-potassique, l'évaluation des résultats de chrome se fait d'après le diagramme IV.

Les tableaux précédants donnent en microgrammes, les résultats du dosage de solutions contenant seulement du chrome, du chrome et du tungstène, du chrome et du molybdène, du chrome et du vanadium.

Conclusions.

Dans le cadre de cette étude chromatographique du chrome, nous avons donc réussi à séparer le chrome du fer, du tungstène, du molybdène, en présence de vanadium, tout en le dosant avec précision.

Les séparations sont toujours quantitatives à l'échelle où nous avons travaillé (10 μg), et cela à partir de trois types de solutions, à savoir: solutions chlorhydriques 85% v/v; chlorhydriques 85% v/v — potassiques 1,12 g% p/v; potassiques, 1,12 g% p/v.

Dans les conditions précisées au cours de la présente étude, le microdosage spectrophotométrique de 10 μg de chrome se fait avec une excellente reproductibilité.

Le calcul de l'erreur quadratique moyenne (E. Q. M.) sur les résultats de dosage spectrophotométrique et absorptiométrique conduit aux chiffres suivants:

Chrome seul E. Q. M. %	Chrome séparé du tungstène E. Q. M. %	Chrome en présence de vanadium E. Q. M. %	Chrome séparé du molybdène E. Q. M. %
a) au départ de solution chlorhydrique 85% v/v			
± 1,5%	—	± 1,0%	± 1,0%
b) au départ de solution chlorhydrique 85% v/v — potassique 1,12 g% p/v			
± 2,5%	± 1,3%	—	± 1,8%
c) au départ de solution potassique 1,12 g% p/v			
± 1,8%	± 1,0%	—	—

Il faut remarquer que la *comparaison du coloré à doser* ne se fait jamais avec un coloré de chrome en solution, mais bien avec une *référence* faite comme il a été décrit, pour échapper aux interférences du papier, du solvant développant, de l'éluant et des réactifs de mises en solution. Dans tous les cas, le fer est éliminé au cours de la chromatographie. Pour les solutions simplement chlorhydriques, un seul diagramme permet le dosage du chrome, qui n'est affecté, comme on l'a vu, ni par la présence du vanadium, ni par celle du molybdène (diagramme I₁).

Pour les solutions chlorhydriques-potassiques, deux diagrammes sont utilisés:

L'un pour le dosage du chrome seul ou séparé du tungstène (diagrammes II₁ et II₂), l'autre pour le dosage du chrome souillé de molybdène (diagramme IV). On peut dire que dans des mélanges de chrome et de molybdène en proportions (1:1) et (1:10), le chrome se dose avec une très bonne approximation. On a donc toutes les facilités pour utiliser cette technique pour le dosage du chrome, lorsqu'il est en mélange avec le tungstène, le vanadium, le molybdène et le fer. De plus, trois types de mises en solution conviennent pour ce dosage.

La technique que nous venons de décrire peut être préconisée pour le dosage du chrome dans des aciers spéciaux, riches en chrome. Dans le cas d'aciers au carbone, à faible pourcentage en chrome, la méthode chromatographique est encore applicable, à condition de modifier le volume final de solution dont on mesure l'intensité de coloration au spectrophotomètre.

La limite inférieure d'efficacité de la technique pourrait être étudiée ultérieurement.

Pour des aciers spéciaux, riches et pauvres en chrome, la marche à suivre proposée pour les pesées d'échantillon, les mises en solution et le volume final de solution colorée à obtenir est la suivante:

Pesée de l'échantillon d'acier	Poids de chrome correspondant	Volume de la solution de départ à chromatographier	Prise pour le dosage du chrome	Volume final de solution colorée
Acier riche 14 à 18% Cr 10 mg	1,4 à 1,8 mg	1,4 à 1,8 ml	0,01 ml = = 10 μ g Cr	25 ml
Acier pauvre 0,5% Cr 20 mg	0,1 mg	1 ml	0,01 ml = = 1 μ g Cr	5 ml

Dans ces limites, la vérification s'est avérée satisfaisante. Pour 2 μ g de chrome, l'erreur moyenne relative ne dépasse pas 3,5%.

Il est indiscutable que les avantages de cette technique, tant au point de vue de l'élimination du fer que du dosage des éléments mineurs, sont très grands. Nous rappellerons aussi que la méthode chromatographique est propre, automatique, rapide et quantitative. Pour le travail en série, le gain de temps est considérable, étant donné que la durée des manipulations pour un ou huit essais est la même.

Résumé.

La séparation chromatographique du chrome des éléments mineurs rencontrés dans les aciers a été étudiée à l'échelle du microgramme. L'élution et le dosage du chrome ont été mis au point en vue de la vérification quantitative de sa séparation d'avec le tungstène, le molybdène, le fer et éventuellement en présence de vanadium. Du point de vue quantitatif, les dosages préconisés par spectrophotométrie et absorptiométrie sont remarquablement reproductibles: pour 10 μ g, de ± 1 à 2% et pour 2 μ g, de $\pm 3,5\%$. Ceci permet d'envisager la méthode pour l'analyse des solutions aussi bien pauvres que riches en chrome. Envisagée pour le contrôle et le travail en série, cette technique semble particulièrement adéquate, puisque dans le même temps (2 heures 40 minimum), huit essais peuvent être développés dans une même cuve, sans aucune intervention du chimiste. On peut dire que, mise à part la dissolution, cette manière de faire permet de terminer en un jour l'analyse de huit échantillons avec une seule cuve.

Zusammenfassung.

Die chromatographische Trennung des Chroms von geringen Mengen anderer im Stahl vorkommender Elemente wurde im Mikrogrammaßstab

studiert. Die Eluierung und Bestimmung des Chroms wurden im Hinblick auf ihre quantitative Verlässlichkeit zur Trennung von Wolfram, Molybdän, Eisen und allenfalls von Vanadium ausgearbeitet. In quantitativer Hinsicht sind die vorgeschlagenen spektrophotometrischen und absorptiometrischen Verfahren bemerkenswert gut reproduzierbar: bei $10\text{ }\mu\text{g}$ innerhalb ± 1 bis 2% , bei $2\text{ }\mu\text{g}$ innerhalb $\pm 3,5\%$. Sie lassen sich daher zur Analyse von Lösungen geringen oder größeren Chromgehaltes verwenden. Für Kontrollzwecke oder Serienanalysen ist das Verfahren ebenso geeignet, da gleichzeitig acht Chromatogramme innerhalb 160 Minuten in einem Gefäß ohne weitere Inanspruchnahme des Analytikers entwickelt werden, so daß in einem Tag — abgesehen von dem Aufschluß — die vollständige Analyse von acht Proben zu Ende geführt werden kann.

Summary.

The chromatographic separation of chromium from the minor elements encountered in steels has been studied on the microgram scale. The elution and the determination of chromium have been improved from the point of view of the quantitative verification of its separation from tungsten, molybdenum, iron, and contingently in the presence of vanadium. From the quantitative standpoint, the recommended determinations through spectrophotometry and absorptionometry are remarkably reproducible: for $10\text{ }\mu\text{g}$, from ± 1 to 2% and for $2\text{ }\mu\text{g}$, from $\pm 3.5\%$. This finding makes it feasible to consider the method for the analysis of solutions of either low or high chromium content. With respect to its use in control work and for series analyses, this technique appears to be especially adequate because, in the same time (2 hours, 40 minutes) eight samples may be developed in a single cell with no intervention on the part of the chemist. It may be said, that apart from the solution procedure, this method will permit the analysis per day of eight samples with a single cell.

Bibliographie.

- ¹ F. A. Pohl, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 258.
- ² A. Lacourt, Gh. Sommereyns, J. Hoffmann, S. Frank-Frederic et G. Wantier, *Analyt. Chim. Acta* **8**, 444 (1953); *Ind. chim. Belge* **18**, 1046 (1953).
- ³ A. Lacourt, Gh. Sommereyns, A. Stadler-Denis et G. Wantier, *Mikrochem.* **40**, 268 (1953).
- ⁴ A. Lacourt, Gh. Sommereyns, et G. Wantier, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 240.
- ⁵ I. M. Kolthoff et E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **2**, 142 (1930).
- ⁶ B. E. Saltzman, *Analyt. Chemistry* **24**, 1016 (1952).
- ⁷ P. F. Urone et H. K. Anders, *Analyt. Chemistry* **22**, 1317 (1950).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

The Society for Analytical Chemistry.

(Formerly the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.)

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, May 5th, 1954, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The President, Dr. D. W. Kent-Jones, was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

"The Determination of Phosphate in the Presence of Soluble Silicates' Application to Basic Slag", by H. N. Wilson, F. R. I. C. (presented by A. E. Heron, F. R. I. C.).

It was shown that soluble silicic acid, even after prolonged boiling to polymerise it, is readily converted to silicomolybdic acid by sodium molybdate in hot acid solution, and is precipitated as quinolinium silicomolybdate under the same conditions as is the phosphomolybdate, which seriously interferes with the determination of phosphate. This interference is overcome by the addition of citric acid, which forms a complex with molybdic acid of such stability that its reaction with silicic acid is prevented, whereas the reaction with phosphoric acid proceeds normally. Experimental results were quoted, and details were given for the analysis of basic slag, for which material the new method is superior to the statutory method. The use of a citric-molybdic acid reagent also simplifies the accurate determination of phosphate in fertilisers.

"The Spectrophotometric Estimation of Total Penicillins by Conversion to Penicillenic Acid and the Importance of Copper in Controlling the Reaction", by F. G. Stock, M. Pharm., Ph. C., A. R. I. C.

A method for the estimation of total penicillins was proposed: it is a modification of that described by Herriott. The importance of the presence and concentration of copper was demonstrated and the effects of variations in experimental conditions were described. The application of the method to the analysis of oral tablets of penicillin was described in detail with many examples. A comparison was made of the results by the method described with those found by biological assay.

"Micro Method for the Determination of Bromide in Presence of Chloride", by G. Hunter, M. A., D. Sc., and A. A. Goldspink.

Conditions have been found for (a) quantitative conversion of micro amounts of bromide to bromate by hypochlorite and (b) for the quantitative formation of tetrabromorosaniline, as a basis for colorimetry, from bromine so formed with excess of added bromide. The colorimetric procedure is

applicable in the range 0 to 5 μg of bromide in 5 ml of solution. In the same volume accurate measurements can be made of 0.1 μg of bromide, and of even smaller quantities by reducing the volume. The method is independent of the presence of chloride, although chloride has some effect on potential interference by chlorate and iodate. With a gross excess of chloride, about 200 equivalents of iodate or 6000 to 8000 equivalents of chlorate are necessary to cause appreciable interference with 1 equivalent of bromide. The production of chlorate in relatively large amounts is, however, an integral part of the method, but experimental conditions are such as to avoid interference from it. The method is simple and readily adaptable to multiple micro-determinations of bromide.

Joint Meeting of the Microchemistry Group and the London Section of the Royal Institute of Chemistry.

A Joint Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry and the London Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 5.45 p.m. on Friday, May 7th, 1954, at the University, Reading.

Demonstrations were given in the Agricultural Chemistry Research Laboratory by I. Smith and J. B. Jepson on "*New Methods in Paper Chromatography*" and by J. Tinsley on "*Shandon Continuous Paper-electrophoresis Apparatus*".

The following papers were then presented in the Zoological Lecture Theatre:

"*The Determination of Esterases*", by W. N. Aldridge.

The manometric and colorimetric techniques for the determination of esterases were described. The assumption that any ester would be hydrolysed by the *esterase* had been shown to be untrue. Experiments with organo-phosphorus compounds had shown that rabbit serum contained two types of esterase hydrolysing *p*-nitrophenyl and phenyl esters, and that rat intestinal mucosa contained two esterases that hydrolysed tributyrin, one of these being lipase. The use of organo-phosphorus compounds would undoubtedly increase the knowledge of these enzymes; the lack of knowledge was probably due to the fact that the activities of the different esterases had not yet been separated and their properties examined.

"*The Determination of Sugars*", by G. Harris.

Paper-chromatographic procedures for the analyses of raw materials for brewing were described and illustrated by the results of analyses of brewer's wort, barley extracts and beers for their constituent sugars. The standard errors of the determinations of individual sugars were discussed; these were not greater than ± 3 per cent. for sugars present in amounts of 100 to 300 μg on the chromatogram, but rose to ± 10 per cent. for those present in amounts of 10 to 30 μg .

The defects in the method were discussed, and some suggestions were made for overcoming them. Some possible future trends in the development of carbohydrate analysis were discussed.

"*The Measurement of Isotopes of Carbon and Hydrogen*", by R. F. Glascock.

Methods available for counting the radioactive isotopes carbon-14 and tritium in solid compounds were briefly surveyed, and the more efficient gas-counting methods in current use were described. An apparatus and method for determining carbon-13, carbon-14 and tritium present together in a single organic sample were described.

Some difficulties involved in proportional counting techniques were described, such as the "memory effect" due to the contamination of counters by exchange with tritium, which made hydrogen an unsuitable form for counting. Tritiomethane was difficult to handle, but butane was a good counting gas in the Geiger region. In the apparatus described, this gas was produced by the reaction of tritium with dry *n*-butyl magnesium bromide.

A discussion followed.

During the afternoon visits were made to Messrs. Huntley and Palmers Ltd., and to the National Institute for Research in Dairying.

Inaugural Meeting of the Western Section.

The Inaugural Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 12 noon on Saturday, May 8th, 1954, at the Technical College, Newport, Mon. The President of the Society, Dr. *D. W. Kent-Jones*, F. R. I. C., was in the Chair.

The following were elected Officers of the Committee:

Chairman: *H. J. Evans*, B. Sc., F. R. I. C.

Vice-Chairman: *P. J. C. Haywood*, B. Sc., F. R. I. C.

Hon. Secretary: *G. V. James*, M. B. E., M. Sc., Ph. D., F. R. I. C., Western Counties Laboratory, 45 Colston Street, Bristol 1.

At the end of the business session Mr. *H. J. Evans* took over the Chair from the President.

The afternoon session was occupied with a paper presented by Dr. *D. W. Kent-Jones* on "*Alcohol Determination and its Medico Legal Aspects*"; a discussion followed.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group.

The Forty-sixth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group was held jointly with the Liverpool and North-Western Section of the Royal Institute of Chemistry in the Harris Institute, Corporation Street, Preston, Lanes., at 7.30 p. m. on Friday, May 28th, 1954. Mr. *A. A. Smales*, B. Sc., F. R. I. C., was in the Chair, and the following papers on "Fluorimetry" were presented and discussed:

"*A Twin Beam Null Point Fluorimeter*", by *J. P. Dowdall*, B. Sc., A. R. C. S., D. I. C., A. R. I. C., and *H. Stretch*, A. R. I. C. (C. D. E. E., Porton).

The instrument is used to assess quantitatively small amounts of fluorescent substances in solution. It consists of the following parts:

1. A Tungsten lamp light source with suitable filters.

2. Two photomultipliers having their dynode loads connected in a bridge circuit. One load resistor is variable and is provided with a precision dial, and a galvanometer is arranged to indicate balance of the bridge.

One photomultiplier is illuminated by the fluorescent light, the other by a controlled quantity of filtered light from the lamp. The variable resistor in the final dynode of the control photomultiplier is used to restore balance in the bridge.

The instrument is calibrated with known weights of fluorescent material, and will accurately measure:

$1 \cdot 10^{-8}$ g of Fluorescein,

$1 \cdot 10^{-7}$ g of Riboflavin.

"*The Quenching of the Fluorescence of Traces of Uranium in Fused Sodium Fluoride by Iron and Plutonium*", by G. N. Walton, M. A., B. Sc. (A. E. R. E., Harwell).

The quenching effect of iron and plutonium at various concentrations on the fluorescence of traces of uranium in fused Sodium fluoride illuminated by U. V. light is reported.

The transmission of the fused melts for U. V. light has also been measured at different wavelengths. This shows that sodium fluoride alone, and also when containing traces of iron sufficient to cause quenching, has no absorption bands. Sodium fluoride containing uranium has a wide absorption band in the U. V. The fluorescent spectrum of uranium also does not change appreciably in the presence of iron in amounts sufficient to cause high quenching. This evidence shows that the quenching action of iron is not due to competitive U. V. or fluorescent light absorption.

The results can be interpreted by Merritt's and Förster's theories of energy transfer if it is assumed energy can be transferred over distances of the order $100 \text{ \AA}$. This, however, is speculative in view of the uncertainties associated with the transmission of light in a diffusing medium.

Summer Meeting of the Biological Methods Group.

The Summer Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held on Wednesday, June 16th, 1954, at the National Institute for Research in Dairying, Shinfield, Nr. Reading, Berks.

Dr. S. K. Kon was in the Chair for the morning session at which the following papers were presented and discussed:

"*The Estimation of Depolarising Substances by use of the Isolated Semispinalis Cervicis Muscle of the Chick*", by K. J. Child, B. Pharm., A. R. I. C., and Eleanor J. Zaimis, M. D., B. Sc. (Pharmacological Laboratory, School of Pharmacy, University of London).

The *semispinalis cervicis* muscle of the chick, like the *rectus abdominis* muscle of the frog, responds by contracture to acetylcholine and to substances possessing an acetylcholine-like action at the neuromuscular junction. This muscle offers advantages over the *rectus abdominis* of the frog (a) because the relaxation following the contracture is much more rapid and (b) because it is more sensitive to substances mimicking acetylcholine. Substances such as decamethonium, succinylcholine and adipylocholine have been used in testing this method. The muscle of a three to ten days old chick is removed under ether anaesthesia and is suspended in a 5 ml bath of oxygenated Tyrode solution at 40.5°C . The onset of contracture follows almost immediately upon the addition of the depolarising drug to the fluid of the bath and reaches its maximum in less than one minute. Low concentrations of decamethonium ($0.1 \mu\text{g/ml}$), succinylcholine ($0.1 \mu\text{g/ml}$) and adipylocholine ($0.2 \mu\text{g/ml}$) may readily be estimated. The muscle remains in a state of contracture until washed with fresh Tyrode solution when relaxation is both rapid and complete. Doses may be administered every four minutes for periods up to two hours without any decrease in the sensitivity of the muscle. The response of the muscle to acetylcholine is irregular, but following the administration of an anticholinesterase substance a response may be obtained to $0.1 \mu\text{g}$. The response of the muscle to decamethonium may be blocked by the previous administration of *d*-tubocurarine or hexamethonium, and concentrations of *d*-tubocurarine of the order of $1 \mu\text{g}$ can be detected.

"Use of the Frog's Rectus Abdominis for Assay of Laudexium and Suxamethonium", by G. B. Chesher, B. Sc., and H. O. J. Collier, B. A., Ph. D. (Allen & Hanburys Ltd., Ware, Herts.).

Two neuromuscular blocking agents used in anaesthesia affect in different ways the frog's *rectus abdominis* muscle preparation *in vitro*. Suxamethonium stimulates its contracture, while laudexium antagonises the stimulatory effects of suxamethonium or acetylcholine. The reactions of the frog's *rectus abdominis* preparation to these neuromuscular blocking agents have been investigated in order to provide a method for the bioassay of each drug. These methods exhibit reasonably narrow limits of error and may be used to estimate small quantities of drug.

A visit to the laboratory of J. E. Ford and M. E. Gregory followed, to see and discuss the research in progress on the bioassay of cobalamins.

After lunch, a tour was made of the Institute's Laboratories. The proceedings terminated at 4.50 p. m. with a vote of thanks moved by Dr. Collier to Professor Kay and his staff for their generous hospitality.

Meetings of the North of England Section.

Ordinary Meeting.

A Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.30 p. m. on Saturday, April 10th, 1954, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool 3. Mr. T. W. Lovett, F. R. I. C., was in the Chair.

The subject of the meeting was the Food and Drugs (Amendment) Bill, a bill to amend the Food and Drugs Act, 1938, and the Food and Drugs (Milk and Dairies and Artificial Cream) Act, 1950. The Chairman reviewed the salient parts of the Bill, and his review was followed by a discussion.

In addition to the planned programme, Mr. N. Heron, F. R. I. C., kindly gave a talk on the determination of alcohol in body fluids and demonstrated the apparatus used for this determination. A discussion followed.

Summer Meeting.

The Seventeenth Summer Meeting of the North of England Section was held at the Grand Hotel, Morecambe, from Friday, June 18th, to Monday, June 21st, 1954.

The Chairman, Mr. T. W. Lovett, F. R. I. C., presided. On the morning of Saturday, June 19th, an interesting lecture on "Cosmetics" was given by Mr. E. Green, M. Sc. He gave an account of the history of cosmetics, and discoursed in particular on the analytical approach to characterisation of cosmetic products.

A motor-coach trip to Windermere was made on Sunday afternoon.

Special Meeting of the Society.

A Special Meeting of the Society was held at 6 p. m. on Wednesday, July 21st, 1954, in the Lecture Theatre of the Royal Institution, 21 Albemarle Street, London W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. D. W. Kent-Jones, F. R. I. C. There was an attendance of 500 members and visitors, the large audience completely filling the lecture theatre.

The subject of the meeting was "The Use of Perchloric Acid in Analytical Chemistry". The following papers were presented: "Perchloric Acid and Some Organic Perchlorates", by Professor *Harold Burton*, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C., and *P. F. G. Praill*, B. Sc., Ph. D.; "A Bomb in a Test Tube. Perchloric Acid Idiosyncrasies", by Professor *G. Frederick Smith*, Ph. D. Professor *Smith* made a special journey from America to London to give this lecture to the Society, and he accompanied it with demonstrations. The discussion that followed was opened by Mr. *B. Bagshawe*, A. Met.

"*Perchloric Acid and Some Organic Perchlorates*", by Professor *Harold Burton*, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C., and *P. F. G. Praill*, B. Sc., Ph. D.

The action of perchloric acid and some organic perchlorates on various types of organic compounds, e. g., anhydrides and ethers, was discussed with particular reference to the formation of, especially, the alkyl perchlorates and related compounds. The simple alkyl esters of perchloric acid have long been known to be highly explosive; in the free state they possess many of the properties of covalent compounds. Consequently, when experiments that can lead to their formation are carried out, the risk of serious explosion is always present.

"*A Bomb in a Test Tube. Perchloric Acid Idiosyncrasies*", by Professor *G. Frederick Smith*, Ph. D.

Wet-oxidation procedures making use of hot concentrated perchloric acid were demonstrated. Three specific types of reaction shown involved the "liquid fire reaction" as applied to the rapid destruction of oxalic acid, chromacised cat-gut tissues and chrome-tanned leather in analytical procedures for the destruction of the first substance, and for the recovery and determination of chromium from the latter two materials.

The dual roles of perchloric acid as a non-oxidising reagent and as an exceptionally strongly oxidising agent were illustrated by suitable experiments. The use of perchloric acid solutions of cerium^{IV} as stoichiometric oxidation media for the quantitative determination of aliphatic organic compounds was demonstrated. It was shown that perchloric acid has the general properties of a superior solvent. The stability of metallic perchlorates was contrasted experimentally with the corresponding instability of chlorates. The reactions of perchloric acid with cellulose, wool, sulphur and coal were demonstrated.

Buchbesprechungen.

Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Herausgegeben von *Georg Brauer*. 7. Lieferung. Mit 25 Abb., 160 S. 1953. DM 21,—. 8. Lieferung. Mit 10 Abb., 160 S. 1953. DM 21,—. 9. Lieferung. Mit 21 Abb., XIX und 158 S. 1954. DM 21,—. Stuttgart: F. Enke.

Die vorhergehenden 6 Lieferungen des Handbuches der Präparativen Anorganischen Chemie sind in dieser Zeitschrift bereits früher besprochen worden [Mikrochem. **39**, 225 (1952); **40**, 301 (1953)]. Die nunmehr vorliegenden Lieferungen 7 und 8 (S. 961 bis 1280) behandeln in der bisherigen Art die Verbindungen der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Rhenium, Eisen, Kobalt, Nickel und der Platinmetalle. Die Lieferung 8 bringt ferner den Übergang zu Kapitel III („Spezielle Stoffgruppen“), das in der Lieferung 9 (S. 1281 bis 1439) zu Ende geführt wird.

Dieses letzte Kapitel aus der Feder von *R. Fricke* † und *R. Wagner*, *R. Scholder*, *G. Jander* und *B. Grüttner*, *O. Erbacher* †, *E. Tiede* †, *F. Seel*, *G. Brauer* gehört zum interessantesten Inhalt des ganzen Handbuches. Es behandelt adsorptiv und katalytisch aktive Stoffe, Hydroxosalze, Iso- und Heteropolysäuren, radioaktive Präparate, Leuchtpräparate, Carbonyle und Nitrosyle, Legierungen und intermetallische Verbindungen.

Ein Inhaltsverzeichnis von 14 Seiten, ein Formelregister von 11 Seiten, ein Substanzregister von 23 Seiten sowie ein technisches Register von 3 Seiten (letzteres über apparative Teile, Geräte und Arbeitstechniken) erleichtern in vieler Beziehung das Zurechtfinden bei der Benützung des Handbuches, das nunmehr abgeschlossen vorliegt.

Der Herausgeber bittet im Vorwort um Berücksichtigung verschiedener, jedem Herausgeber eines Handbuches wohl bekannter Schwierigkeiten. Er verweist u. a. auch darauf, daß infolge der Unmöglichkeit, daß ein einzelner Fachgenosse heute noch die gesamte Chemie eines bestimmten Elementes in gleich souveräner Weise aus eigener Erfahrung beherrschen kann, die Ansicht über die Zweckmäßigkeit der getroffenen Auswahl der beschriebenen Präparate stets eine subjektive sein dürfte. Es mag daher dem Rezensenten gleichfalls die subjektive Meinung gestattet sein, daß der Herausgeber und seine 30 Mitautoren, unter denen sich die besten Namen der deutschen anorganischen Chemie befinden, die gestellte Aufgabe in glücklicher und verdienstvoller Weise gelöst und die deutschsprachige chemische Literatur um ein wertvolles Werk bereichert haben.

F. Hecht-Wien.

Fritz Feigl: **Spot Tests**. Übersetzt von *Ralph E. Osper*. 4., vollständig neu bearbeitete englische Aufl. Band I: Inorganic Applications. Mit 44 Abb., XII, 518 S. Band II: Organic Applications. Mit 68 Abb., XV, 436 S. Amsterdam: Elsevier Publishing Company. 1954.

In knapp 25 Jahren hat sich die von *Feigl* begründete und von ihm und seiner Schule seither unermüdlich gepflegte Tüpfelanalyse zu einem umfang-

reichen und kostbaren Schatz wohlfundierter Nachweismethoden hoher Empfindlichkeit und Selektivität für fast alle Elemente und zahlreiche anorganische und organische Atomgruppen und Verbindungen entwickelt. Die vielen in den letzten Jahren neu ausgearbeiteten Reaktionen und Verfahren rechtfertigen ebenso wie die stets weiter vorangetriebene Möglichkeit ihrer praktischen Verwertbarkeit die in der neuen Auflage des bekannten und ausgezeichneten Werkes vorgenommene Unterteilung in einen anorganischen und organischen Band.

Jener umfaßt nunmehr nach einem einleitenden Kapitel über die Entwicklung, den gegenwärtigen Stand und die Aussichten der anorganischen Tüpfelanalyse eine von *Ph. W. West* verfaßte, ausführliche Darstellung der technischen Durchführung von Tüpfelproben, die Nachweise von Metallionen, von Säureresten, Reaktionen zum Nachweis einiger freier Elemente, ein Kapitel über die systematische Analyse von Gemischen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen und schließlich zahlreiche Beispiele für die praktische Anwendung zur Reinheitsprüfung, zur Beurteilung technischer Produkte und zur Untersuchung von Mineralien.

Der 2. Band wird gleichfalls von einer Darstellung der bisherigen Entwicklung, des gegenwärtigen Standes und der Aussichten der organischen Tüpfelanalyse eingeleitet (s. *Mikrochim. Acta* 1953, 157) und enthält — in fast wörtlich gleicher Wiedergabe — die Anweisungen des 1. Bandes zur praktischen Ausführung von Tüpfelproben aus der Feder von *Ph. W. West*, so daß Käufer auch nur eines der beiden Bände darüber in gleicher Weise informiert werden. Der weitere Inhalt des 2. Bandes gliedert sich in die Beschreibung der Vorproben zur Untersuchung organischer Substanzen (qualitative Elementaranalyse, Nachweis basischen oder sauren Verhaltens, Bestimmung der Löslichkeit usw.), der Nachweise funktioneller Gruppen und der Identifizierung von insgesamt 51 einzelnen organischen Substanzen. Schließlich werden auch hier viele Beispiele praktischer Anwendung der Tüpfelanalyse für besondere technische oder wissenschaftliche Zwecke beigebracht.

Freut man sich an der wesentlichen Bereicherung der Neuauflage durch schöne, bisher unveröffentlichte Nachweismethoden auf anorganischem und organischem Gebiete, so zeigen besonders die letzten Kapitel der beiden Bände die außerordentliche Entwicklungsfähigkeit der Tüpfelanalyse hinsichtlich ihrer praktischen Anwendbarkeit. Vor allem hier sind die gegebenen Möglichkeiten noch lange nicht ausgeschöpft, aber man weiß sich dem Verfasser zu größtem Dank für die von ihm vermittelte Fülle von Anregungen verpflichtet. Er zeigt sich hier als genialer Wegweiser für die Verwertung und Ausschöpfung der von ihm und seinen Schülern beigebrachten wissenschaftlichen Erkenntnisse.

Das seit langem bekannte Werk wird in seiner neuen Form ohne Zweifel weite Verbreitung finden und viele neue Freunde gewinnen. Es ist eine der bedeutsamsten Erscheinungen auf dem Gebiete der neueren mikroanalytischen Literatur. Der Verlag hat dieser Tatsache durch eine würdige Ausstattung des Buches Rechnung getragen.

M. K. Zacherl-Wien.

Wilhelm Geilmann: Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe.
2., erweiterte Aufl. Mit 393 Abb. auf 50 Tafeln, 120 S. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH. 1954. Gln. DM 20,80.

Im Lauf der 20 seit dem Erscheinen der 1. Auflage vergangenen Jahre wurden auf dem Gebiet der Mikrofällungsreaktionen zum Nachweis an-

organischer Stoffe mancherlei Fortschritte gemacht, die nun in die neue, unter Mitwirkung von *Waltraud Geilmann* ausgearbeitete Auflage aufgenommen wurden. Den ausgezeichneten Mikrophotographien der Kristallfällungen sind jeweils kurze Beschreibungen des mikroskopischen Bildes und seiner charakteristischen Merkmale sowie schlagwortartige Angaben über die Ausführung der Reaktion beigegeben. Ferner sind allenfalls störende Ionen und die Nachweisgrenze angeführt. Diese ist als „die in einem Tropfen von 20 bis 30 μ l noch erkennbare Menge in γ “ definiert. Es wäre vielleicht besser gewesen, die exakt definierte Empfindlichkeit (pD) der Reaktion anzuführen. Wie der Autor selbst angibt, sind Einzelheiten der Ausführung der betreffenden Reaktionen der einschlägigen Literatur zu entnehmen, wofür eine Reihe der bekanntesten Bücher angeführt ist. Der Bilderatlas kann und will kein Ersatz für ein Lehrbuch der Mikrochemie sein, aber er bietet dem Fachmann wertvolle Hilfe für die Praxis, sofern der Analytiker darauf Bedacht nimmt, wie vielfältig die Reaktionsbilder durch äußere Umstände beeinflussbar sind. Der Praktiker wird nicht darauf verzichten dürfen, die angeführten Reaktionen selbst an Testsubstanzen zu erproben und sich so die nötige Erfahrung zu erwerben. Die Auffindung der einzelnen Nachweise ist durch die Anordnung nach analytischen Gruppen sehr erleichtert. Wir wünschen dem vortrefflich ausgestatteten Büchlein weite Verbreitung. *M. K. Zacherl-Wien.*

Hans Vogel: Chemie und Technik der Vitamine. 3. Aufl. Bearbeitet von Doz. Dr. *H. Knobloch*. Zwei Bände. II. Band: Die wasserlöslichen Vitamine. 2. Lieferung, 160 S. Stuttgart: F. Enke. 1953. Geb. DM 26,—.

Dem im Februar 1953 erschienenen ersten Heft ist jetzt das zweite Heft gefolgt. Es enthält die Fortsetzung über das Vitamin B_2 (65 S.) mit dem Patentverzeichnis und der Literaturzusammenstellung, die 718 Zitate umfaßt. Eine genaue Angabe des Literatur-Schlußtermines wäre angezeigt gewesen; es scheint noch ein Teil der im Jahre 1953 erschienenen Arbeiten aufgenommen zu sein. Die stürmische Entwicklung auf dem Gebiet des Vitamins B_{12} , das in der üblichen Einteilung auf 95 Seiten abgehandelt wird, zeigt sich in dem noch nicht abgeschlossenen Literaturverzeichnis mit 422 Zitaten. Jeder an Vitaminen Interessierte wird das Erscheinen dieses Heftes und der weiteren dankbar begrüßen. *F. Wessely-Wien.*

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität
Graz.

Thiobenzamid als Reagens in der Analytik.

Von

E. Gagliardi und W. Haas.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Juni 1954.)

Vor einiger Zeit wurden am hiesigen Institut einige aliphatische Thioamide, darunter Thioacetamid¹ und Thioformamid² hinsichtlich ihrer analytischen Verwendbarkeit untersucht. Durch *Feigl*³ Ausführungen über die Gruppenwirkung organischer Agenzien bezüglich Metallreaktionen angeregt, führten wir nunmehr Untersuchungen mit einigen aromatischen Thioamiden durch, deren Ergebnisse bemerkenswert sind. Zunächst wird über die Untersuchungen mit Thiobenzamid (TBA) berichtet.

Wir hofften, Zwischenprodukte zu erhalten, wie sie vielfach bei Fällungen von Metallen mit aliphatischen Thioamiden kurz auftreten. Diese sollten sich nach Möglichkeit isolieren und analytisch verwerten lassen. Tatsächlich zeigte sich bei Metallfällungen mit aromatischen Thioamiden keine Tendenz zur Sulfidfällung, sondern in erster Linie zur Innerkomplexbildung. Erst durch längeres Erhitzen des in Wasser suspendierten Metall-Thiobenzamid-Niederschlages erfolgt geringe Schwefelwasserstoffabspaltung und somit teilweise Bildung von Metallsulfid.

Von insgesamt 40 Metallen, die mit Thiobenzamid geprüft wurden, reagieren Cu, Hg^I, Hg^{II}, Ag, Au, Pd und Ir auf folgende Art (siehe Tabelle 1).

Thiobenzamid als spezifisches Kupferreagens.

Überschichtet man eine Kupfersalzlösung mit einer 1%igen Lösung des Reagens in verd. Alkohol, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein eigelber Ring, wobei die Färbung weit intensiver ist als der Farbeffekt, der mit etwa gleichzeitig anwesenden, auch mit Thiobenzamid reagierenden Metallen entsteht. Sind jedoch störende

Tabelle 1.

	Überschichten mit TBA-Lösung	Durchmischen der Lösungen	Löslichkeit in Alkohol
Cu ^{II}	eigelber Ring	eigelbe Suspension	+
Ag ^I , Hg ^I	schwarze, flockige Fällung der Metalle		—
Hg ^{II}	weiße, gelbe oder schwarze flockige Fällung		—
Au ^{III}	weißer bis goldgelber Ring	weiße bis gelbe Flocken	+
Pd ^{III}	blaßgelber Ring	gelbgrüne Flocken	—
Ir ^{III}	blaßgelber Ring	goldgelbe Flocken	—

Metalle (Hg^I, Hg^{II}, Ag, Au, Pd, Ir) in größerer Menge neben Kupfer vorhanden, so werden vorher Hg^I und Ag durch Zusatz von Salzsäure als Chloride abgeschieden, Edelmetalle durch ein Reduktionsmittel, z. B. Hydrazin, unwirksam gemacht. In einer so entstörten Lösung ist Kupfer mit TBA eindeutig nachzuweisen. Alkalicyanide und -oxalate stören nur in neutraler Lösung. Nach Zusatz von etwas Salzsäure tritt auch hier die Reaktion sicher auf.

Thiobenzamid wird am zweckmäßigsten und rasch nach einem von uns erprobten Verfahren hergestellt: 5 Teile Benzamid und 2 Teile Phosphorpentasulfid werden innig gemischt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Das hierbei entstandene dunkelrote, dickflüssige Öl riecht bittermandelartig und erstarrt unter Farbaufhellung. Die gelbe Kristallmasse wird mit Äther ausgezogen und nach einigen Stunden der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit Wasser gekocht und siedend filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen lange gelbe Nadeln aus. Man kristallisiert noch einmal aus Wasser um und erhält das Präparat mit einem Schmelzpunkt von 119,5° C. Als Reagens wurde eine 1%ige Lösung von TBA in 60%igem Alkohol verwendet.

Kupfernachweis mit TBA in verschiedenem Milieu.

Beim Überschichten einer neutralen Kupfersalzlösung mit dem Reagens tritt an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein intensiv eigelber Ring auf. Werden die Lösungen völlig vermischt, so entsteht eine der Menge des Kupfers entsprechende blaß- bis dunkelgelbe Färbung. Gleichzeitig trübt sich die Lösung.

In salzsaurer Lösung tritt der Ringeffect besonders deutlich hervor; auch in konz. Salzsäure erhält man beim Durchmischen der Lösungen eine deutlich gelbe Trübung, die sich nach einiger Zeit bräunt.

In 15-n schwefelsaurer Lösung ist der gelbe Ring noch sehr gut, in 20-n Lösung nur schwach zu sehen. Lösungen, die an Schwefelsäure bis zu 30-n sind, ergeben beim Durchmischen der Kupferlösung mit dem Reagens gelbe Trübungen.

Den gleichen Effekt beobachten wir in salpetersaurer Lösung, wobei die Farbintensität in einer 0,1-n sauren Lösung stärker als in einer 1,0-n ist.

In 20%iger Essigsäure ist der gelbe Ring noch gut zu sehen. Beim Erhitzen der gelben Fällungen in essigsaurem Medium entstehen braune, allmählich schwarz werdende Niederschläge.

Bezüglich der Abhängigkeit der Farbintensität von der Säureart ist zu sagen, daß die stärkste Färbung in 1-n Salzsäure auftritt. Hierauf folgt die in 10%iger Essigsäure und dann die Färbung in rein wäßriger Lösung. Schwächer ist die Färbung in 1-n Schwefelsäure und in 1-n Salpetersäure. Die Farbintensität in 1-n Salzsäure nimmt vom Beginn der Reaktion an in einigen Minuten stark zu.

In einer an Salzsäure 1-n Lösung, die pro ml 0,5 bis 1,0 μg Kupfer enthält, bildet sich nach Zugabe der TBA-Lösung eine deutlich stärkere Gelbfärbung als in einer Vergleichslösung ohne Kupfer. Die Empfindlichkeit der Reaktion (pD) beträgt 6,3.

Löslichkeit von Kupferthiobenzamid.

In Hinblick auf die große Empfindlichkeit des Kupfernachweises mit Thiobenzamidlösung interessiert auch die Löslichkeit des Niederschlages. In konz. Salzsäure ist Cu-TBA völlig unlöslich. Innerhalb einiger Stunden verfärbt sich der Niederschlag nach braun und schließlich scheiden sich rotbraune Flocken ab. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Lösung unter Bildung einer grünen, klar durchsichtigen Flüssigkeit. Auch in Eisessig findet Lösung statt. Ammoniak und Natronlauge verursachen eine Verfärbung des gelben Cu-TBA nach grün.

In den folgenden organischen Lösungsmitteln ist Kupferthiobenzamid leicht und klar löslich:

Methanol, Äthanol, Propanol, n-Butanol, Amylalkohol, Benzol, Aceton, Methyläthylketon, Äthylglykol, Chloroform u. a.;

Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Acetaldehyd und Nitrobenzol nehmen den Niederschlag nicht ganz klar auf.

Kupfernachweis durch Tüpfeln mit TBA.

Ein Tropfen einer Kupferlösung, die 0,2 mg Kupfer in 10 ml 1-n Salzsäure enthielt, wurde auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen der TBA-Lösung vereint, worauf sich sofort eine deutlich gelbe Trübung zeigte. Ein Tropfen derselben Kupferlösung, d. h. 0,5 μg Cu, erzeugt

auf mit der Reagenslösung getränktem und getrocknetem Filterpapier einen gelben Fleck.

Als rascher qualitativer Kupfernachweis wurde die Reaktion mit TBA an einem Kiesabbrand mit 0,6% Cu erprobt. Dabei wurden vom feingepulverten Abbrandmuster einige Milligramm auf einem Filterpapier mit einem Tropfen 1-n Salzsäure versetzt und 2 bis 3 Tropfen Reagenslösung zugegeben. Als Zeichen der Anwesenheit von Kupfer entstand auf dem Reagenspapier ein deutlich gelber Ring. Der Vorteil dieses Nachweises gegenüber der Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat(II) liegt in der größeren Empfindlichkeit und in der Tatsache, daß Kupfer auch neben großen Mengen Eisen nachgewiesen werden kann; gegenüber der sonst äußerst empfindlichen Reaktion mit Diäthylthiocarbamat liegt der Vorteil darin, daß Eisen nicht maskiert zu werden braucht und nicht eigens ausgeschüttelt werden muß.

Kolorimetrische Kupferbestimmung mit TBA.

Da TBA ein ausgezeichnet farbbildendes Reagens für Kupfer ist und sich der gelbe Cu-TBA-Komplex schon im gleichen Volumen Alkohol leicht löst, wurde TBA zur kolorimetrischen Kupferbestimmung herangezogen.

Um ein allfälliges Absorptionsmaximum zu ermitteln, wurde die Lösung des Komplexes mit einem *Beckman*-Kolorimeter gemessen. Es zeigte sich jedoch, daß für diese Lösung kein Maximum existiert, und daher wurde nunmehr bei der für diese Lösung günstigsten Wellen-

länge von $400\text{ m}\mu$ mit dem lichtelektrischen Kolorimeter nach Dr. B. Lange mit dem dunkelblauen Filter und der 100-ml-Küvette weitergearbeitet.

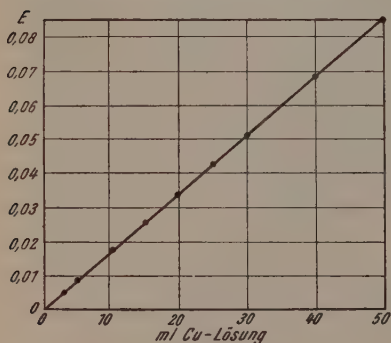


Abb. 1.

Eichkurve.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde eine Kupferlösung verwendet, deren genauer Gehalt von 0,5 mg Cu in 10 ml durch mehrfache gravimetrische und titrimetrische Bestimmungen gesichert war. Die Kupferlösung war an

Salzsäure 1-n. Jede einzelne Probelösung wurde mit n-Salzsäure auf 50 ml ergänzt. Zu dieser salzsauren Kupferlösung wurden 100 ml Alkohol und hierauf 5 ml TBA-Lösung gegeben; um von der zeitlichen Veränderung der Extinktion unabhängig zu sein, wurden die Lösungen in gleichen Zeitabständen nach Zugabe des TBA gemessen.

Die erhaltenen Werte sind in der Abb. 1 gegen die jeweilige Kupferkonzentration aufgetragen. Diese Abbildung stellt die Eichkurve und zugleich den Beweis für die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes dar.

Zeitabhängigkeit der Extinktion.

Die Extinktion der verdünnt-alkoholischen, schwach salzsauren Kupferthiobenzamidlösung ist zeitabhängig. Sie nimmt in 30 Minuten um rund 10% zu. Die aus zahlreichen Versuchen erhaltene Kurve ist in Abb. 2 dargestellt.

Um also reproduzierbare Werte der Extinktion zu erhalten, muß die zu messende Lösung, wie erwähnt, immer nach Ablauf der gleichen Zeit, vom Zeitpunkt der Zugabe der TBA-Lösung an gerechnet, gemessen werden.

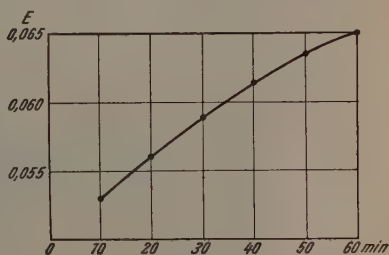


Abb. 2.

Abhängigkeit der Extinktion von der Säurekonzentration.

Die Extinktion von Lösungen stets gleicher Mengen Kupfer, aber verschiedener Säurekonzentrationen, wurden gemessen und die erhaltenen Werte in Abb. 3 gegen die jeweilige Normalität der Säure aufgetragen.

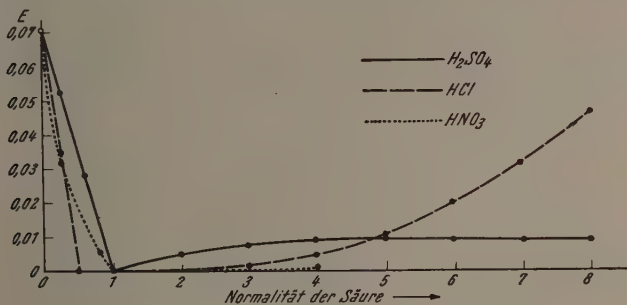


Abb. 3.

Die Abb. 3 zeigt, daß in dem Konzentrationsbereich 1- bis 2-n Salzsäure und 1- bis 4-n Salpetersäure keine wesentliche Änderung der Extinktion eintritt. In 4- bis 8-n Schwefelsäure ist die Extinktion ebenfalls konstant. Da aber in salzsaurer Lösung die Absorption größer ist als in jedem anderen Medium, wurde immer in diesem Milieu gemessen.

Einfluß von Metallsalzen auf die Extinktion.

Alkalimetalle und Ammonium als Nitrate, Sulfate, Chloride oder Acetate verändern die Extinktion nicht, selbst wenn sie in 1000fachem Überschuß vorliegen. Das gleiche gilt für Metallsalze, die in verd. Salzsäure keine Eigenfärbung zeigen. Weinsäure und Phosphorsäure sind ebenfalls ohne Einfluß auf die Extinktion. Gefärbte Metallsalzlösungen müssen durch geeignete Maskierungsmittel entfärbt oder vor der Kupferbestimmung abgetrennt werden. Versuche, das Eisen in einen farblosen Komplex, der die kolorimetrische Kupferbestimmung nicht stört, überzuführen, brachten nicht immer befriedigende Ergebnisse. In einem solchen Falle läßt sich aber durch Ausschütteln des Kupferthiobenzamidkomplexes, der in vielen organischen Flüssigkeiten leicht löslich ist, dennoch eine vollständige Abtrennung des Kupfers erzielen.

Zusammenfassung.

Thiobenzamid erwies sich als sehr empfindliches und spezifisches Reagens auf Kupfer. $0,5\text{ }\mu\text{g}$ Kupfer lassen sich noch einwandfrei nachweisen. Die gelbgefärbte Kupfer-TBA-Komplexlösung gehorcht dem *Lambert-Beerschen* Gesetz und eignet sich daher zur kolorimetrischen Kupferbestimmung. Der Einfluß von Alkali- und Schwermetallsalzen sowie von Mineralsäuren auf die Reaktion wurde geprüft.

Summary.

Thiobenzamide has proved to be a very sensitive and specific reagent for copper. As little as $0.5\text{ }\mu\text{g}$ copper can be definitely detected. The yellow copper-TBA complex solution obeys the *Lambert-Beer* law and accordingly is suitable for the quantitative colorimetric determination of copper. Tests were made of the effect of alkali- and heavy metal salts and also of mineral acids on the reaction.

Résumé.

Le thiobenzamide se comporte comme un réactif très sensible et spécifique du cuivre. On peut encore reconnaître sans difficulté $0,5\text{ }\mu\text{g}$ de cuivre. Le complexe jaune cuivre-thiobenzamide obéit à la loi de *Lambert-Beer* et convient, par suite, pour le dosage colorimétrique du cuivre. On a étudié l'influence des sels alcalins et de métaux lourds de même que des acides minéraux sur la réaction.

Literatur.

- ¹ H. Flaschka und H. Jakobljevich, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 247 (1950).
- ² E. Gagliardi und A. Loidl, *Z. analyt. Chem.* **132**, 33 (1951).
- ³ F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*. New York: Academic Press. 1949.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität
Graz.

Quantitative Quecksilberbestimmung mit Thiobenzamid.

Von

E. Gagliardi und W. Haas.

(Eingelangt am 16. Juni 1954.)

Da Thiobenzamid als spezifisches Kupferreagens erkannt wurde¹ und wir von dieser Verbindung nach qualitativen Vorversuchen noch weitere Anwendungsmöglichkeiten erwarten konnten, wurde sein Verhalten gegen Quecksilberlösungen untersucht und zum Ausgangspunkt einer neuartigen quantitativen Quecksilberbestimmung gemacht.

Wird eine konz. Quecksilber(II)-nitratlösung, die an Salpetersäure 0,1-n ist, mit einer 1%igen Lösung von Thiobenzamid in 60%igem Alkohol versetzt, so entsteht je nach der Menge des zugesetzten Thiobenzamids beim Erhitzen der Lösung ein weißer, gelber oder schwarzer Niederschlag. Die weiße Fällung entsteht, wenn wenig Thiobenzamid zugesetzt wurde, und umgekehrt die schwarze, wenn ein Überschuß an Reagens verwendet wurde. Andererseits kann die Färbung des Niederschlages von der Quecksilberkonzentration abhängig gemacht werden, wenn immer die gleiche Thiobenzamidmenge verwendet wird. Es entstehen auch hier verschieden gefärbte Fällungen, die nun eine quantitative Bestimmung der Quecksilbermenge ermöglichen. In Lösungen, die bis zu 14,7 mg Hg in 10 ml enthalten, entsteht nach der Zugabe des Reagens und Aufkochen der nunmehr trüben Lösung eine schwarze Fällung bzw. bei sehr kleinen Mengen von Quecksilber eine kolloidale schwarze Lösung. Enthält die Lösung mehr als 14,7 mg Hg in 10 ml, so ist der nach dem Aufkochen erhaltene Niederschlag gelb gefärbt. Bei einer Quecksilberkonzentration von mehr als 17 mg Hg in 10 ml bilden sich weiße bis blaßgelbe kolloidale Lösungen, bei Anwesenheit von mehr als 20 mg Hg in 10 ml weiße, flockige Fällungen.

Da der Farbwechsel von schwarz nach gelb sehr scharf und vor allem reproduzierbar ist, eignet er sich für eine rasche und bequeme Quecksilberbestimmung.

Tabelle 1.

mg Hg in 10 ml

0—10.....	schwarze, kolloidale Lösung
10—14,7.....	schwarzer, grobflockiger Niederschlag
14,7—17.....	gelber, grobflockiger Niederschlag
17—20.....	weiße bis blaßgelbe kolloidale Lösung
über 20.....	weißer, grobflockiger Niederschlag

Ausführung der quantitativen Bestimmung.

Die Lösung unbekannten Quecksilbergehaltes wird mit verd. Salpetersäure versetzt, bis sie an Säure ungefähr 0,05- bis 0,1-n ist. Von dieser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Lösung werden nun 1 bis 10 ml entnommen bzw. das entnommene Volumen mit Wasser auf 10 ml ergänzt. Hierauf wird 1 ml der Reagenslösung zugesetzt und die schwach trübe Lösung zum Sieden erhitzt. Bildet sich eine schwarze Färbung oder Fällung, dann enthielt die Lösung weniger als 14,7 mg Quecksilber. Man nimmt nun solange mehr von der Quecksilberlösung, bis der in gleicher Weise hergestellte Niederschlag nicht mehr schwarz, sondern hellbraun bis zitronengelb gefärbt ist. In dem Volumen, bei dem zum letztenmal die schwarze Fällung eintrat, sind 14,7 mg Quecksilber enthalten und durch einfache Rechnung gelangt man sofort zur Menge des in der gesamten Probe enthaltenen Quecksilbers.

Enthält aber die zu bestimmende Quecksilberlösung weniger als 14,7 mg Quecksilber in 10 ml — daran erkenntlich, daß 10 ml der salpetersauren Urprobe beim Aufkochen mit der Reagenslösung eine schwarze Färbung oder Fällung ergeben —, so muß eine bekannte Quecksilbermenge zugesetzt werden, bis die Konzentration von 14,7 mg Hg in 10 ml erreicht bzw. überschritten wird. Danach verfährt man wie oben; vom Resultat muß dann die zugesetzte Quecksilbermenge abgezogen werden, um den richtigen Quecksilberwert zu erhalten.

Beispiel:

Eine vorgelegte Quecksilberlösung von ungefähr 20 ml Volumen wurde mit zirka 0,1-n Salpetersäure auf 100 ml aufgefüllt und mit dieser Lösung eine Bürette gefüllt. Daraus wurden nun 1, 5 und 10 ml entnommen und die beiden ersten Lösungen mit Wasser auf genau 10 ml ergänzt. Nach Zugabe von je 1 ml der Reagenslösung wurden die drei Lösungen zum Sieden erhitzt, wobei sich folgende Niederschläge bildeten: In der Eprouvette I eine kolloidale schwarze Färbung, in II schwarze Flocken und in der Eprouvette III ein weißer grobflockiger Niederschlag. Der Farbwechsel von schwarz nach gelb mußte also zwischen 5 und 10 ml der Quecksilber-

lösung liegen, d. h. der Quecksilberwert liegt zwischen $\frac{20 \cdot 100}{10} = 200$ mg

und $\frac{14,7 \cdot 100}{5} = 294$ mg Quecksilber. Nun wurden 6, 7, 8 und 9 ml der auf 100 ml aufgefüllten Probe entnommen, mit Wasser wieder genau auf

10 ml ergänzt und nach Zugabe der Reagenslösung zum Sieden erhitzt. Diesmal zeigten sich folgende Fällungen: In der Eprouvette I ein schwarzer Niederschlag, in II ein gelber Niederschlag, in III eine weiße kolloidale Lösung und in der Eprouvette IV eine weiße grobflockige Fällung. Der Farbwechsel von schwarz nach gelb trat zwischen 6 und 7 ml der Quecksilberlösung ein, d. h. in 100 ml liegen $\frac{14,7 \cdot 100}{6} = 245$ mg bis $\frac{14,7 \cdot 100}{7} = 210$ mg Quecksilber vor.

Eine nochmalige Reihenuntersuchung, bei der 6,1, 6,2 usw. bis 6,9 ml der Quecksilberlösung gefällt wurden, ergab folgende Niederschläge: Bis zu 6,6 ml schwarze und darüber gelbe Fällungen, d. h. in 100 ml der Urprobe lagen $\frac{14,7 \cdot 100}{6,6} = 223$ mg bis $\frac{14,7 \cdot 100}{6,7} = 219,5$ mg Quecksilber vor.

Um einen noch genaueren Wert zu erhalten, wurden 6,65 ml der Quecksilberlösung gefällt; der erhaltene Niederschlag war hellbraun gefärbt. Die schwarze Fällung trat daher nur bis zu einem Volumen von 6,60 ml der Quecksilberlösung ein und die Menge des in der Urprobe enthaltenen Quecksilbers beträgt demnach 223,0 mg.

Vorgelegt wurden 222,0 mg Quecksilber; dies entspricht einem Fehler von + 1,0 mg (+ 0,45%) bei dem tatsächlich gefundenen Wert. In Tabelle 2 sind die vorgelegten und die gefundenen Quecksilberwerte wie auch die Differenzen in mg und in % angegeben.

Die Zeitdauer einer Bestimmung beträgt etwa 10 bis 15 Minuten.

Tabelle 2.

mg Hg		Differenz	
gegeben	gefunden	mg	%
56,7	56,9	+ 0,2	+ 0,35
64,5	64,5	± 0,00	± 0,00
81,2	81,3	+ 0,1	+ 0,12
84,0	83,5	— 0,5	— 0,59
222,0	223,0	+ 1,0	+ 0,45
297,8	297,0	— 0,8	— 0,27
298,0	299,5	+ 1,5	+ 0,50
244,5	245,0	— 0,5	— 0,20
314,7	314,0	— 0,7	— 0,22
331,6	331,0	— 0,6	— 0,18
446,0	446,0	± 0,00	± 0,00

Einfluß von Alkalisalzen auf den Farbwechsel.

Natriumchlorid verhindert den Farbwechsel des Niederschlages vollständig: an Stelle des schwarzen bzw. des gelben Niederschlages entsteht auch in stark verd. Quecksilberlösungen eine weiße Fällung. Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Ammoniumchlorid zeigen dieselbe Wirkung. Liegt das Quecksilber als komplexes Kaliumquecksilberjodid vor, so tritt es mit Thiobenzamid auch beim Erhitzen nicht in Reaktion. Eine Ammoniumnitrat enthaltende Quecksilber(II)-Lösung bildet mit dem Reagens eine dicke weiße Fällung. Beim Erhitzen färbt sich dieser Niederschlag, wenn weniger als 14,7 mg Hg in 10 ml enthalten sind, schwarz. 15 mg Hg in 10 ml erzeugen in diesem Fall eine grünscharze und 15,3 mg eine anfangs gelbe, nach längerem Kochen hellgrüne grobflockige Fällung. Natriumnitrat hat den gleichen Einfluß auf die Färbung des Niederschlages wie Ammoniumnitrat. Kalium-

nitrat verhindert jedoch die gelbe Färbung des Niederschlages vollkommen. Bis zu einer Quecksilberkonzentration von 17 mg Hg in 10 ml bildet sich die schwarze Fällung, die bei weiterer Zunahme der Quecksilberkonzentration grau und noch später weiß wird. Der Farbwechsel ist kontinuierlich. Enthält die Quecksilberlösung Ammoniumsulfat, so entstehen nach Zusatz der Reagenslösung und Aufkochen folgende Färbungen der Niederschläge: bis zu 14,5 mg Hg in 10 ml schwarz, bei 14,7 mg Hg in 10 ml grünlichschwarz, bei 15 mg Hg grünlichbraun und bei einer Quecksilberkonzentration von 15,3 mg Hg in 10 ml eine hellbraune Fällung. Die einzelnen Färbungen sind nicht sehr deutlich voneinander verschieden. Durch Natrium- oder Kaliumsulfat wird sowohl die gelbe wie auch die weiße Färbung des Niederschlages verhindert. Erst wenn mehr als 40 mg Hg in 10 ml enthalten sind, hellt sich der schwarze Niederschlag auf. Auch die Anwesenheit von Natriumacetat in der Quecksilberlösung verhindert den Farbwechsel des Niederschlages und nur in sehr konz. Quecksilberlösungen bildet sich ein gelber Niederschlag.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen kann dahingehend zusammengefaßt werden, daß von den Alkali- und Ammoniumsalzen Natriumnitrat und Ammoniumnitrat den Farbwechsel des Niederschlages nicht stören, während alle anderen Alkali- und Ammoniumsalze nicht anwesend sein dürfen, wenn Quecksilber nach dieser Methode quantitativ bestimmt werden soll.

Einfluß von Schwermetallsalzen auf den Farbwechsel.

Enthält die Quecksilberlösung die gleiche Menge Kupfer als Nitrat, so entstehen nach Zugabe der Reagenslösung und anschließendem Erhitzen gefärbte Niederschläge folgender Art: bis zu 15 mg Hg in 10 ml schwarz, bei 15,5 mg Hg grünschwärz und bei 16,1 mg Hg hellgrün. Ist in der Quecksilberlösung Blei vorhanden, so entsteht bis zu einer Quecksilbermenge von 15,3 mg Hg in 10 ml ein schwarzer bis schwarzgrüner Niederschlag, und wenn mehr als 15,6 mg Hg in 10 ml enthalten sind, ein gelber Niederschlag. Antimon(V)-chlorid und Arsen(III)-oxyd verhindern jegliche Fällung des Quecksilbers. Liegt neben Quecksilber auch Wismut(III)-nitrat vor, so bilden sich bis zu einer Quecksilberkonzentration von 15 mg in 10 ml schwarzgrüne Fällungen, bis zu 16 mg Hg in 10 ml hell- oder gelbgrüne und darüber gelbe Fällungen. Die folgenden Elemente stören den Farbwechsel des Quecksilber(II)-niederschlages nicht, wenn sie als Nitrate vorliegen: Al, Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr und Ba.

Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf den Farbwechsel.

Durch Erhöhung der Acidität der Quecksilber(II)-lösung wird der Farbwechsel unscharf; statt der gelben Fällung entsteht eine hellbraune

und auch die Schwarzfärbung des Niederschlages ist nicht so intensiv, wenn die Lösung an Salpetersäure mehr als 0,1-n ist.

Der Vorteil dieser Methode zur Bestimmung des Quecksilbers gegenüber einem gravimetrischen Verfahren liegt in der wesentlich kürzeren Arbeitsdauer und darin, daß kein besonderer apparativer Aufwand nötig ist. Mit einigen Reagensgläsern und Büretten findet man das Auslangen.

Zusammenfassung.

Es wird ein neuartiges Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber(II) beschrieben, das auf der verschiedenartigen Farbreaktion einer 1%igen, verdünnt-alkoholischen Thiobenzamidlösung mit Quecksilber(II) beruht. Der Farbwechsel ist scharf und gut reproduzierbar. Die Zeitdauer einer Bestimmung beträgt 10 bis 15 Minuten; sie ist ohne besonderen apparativen Aufwand durchzuführen. Der Einfluß von Alkali- und Schwermetallsalzen und die Abhängigkeit des Farbwechsels von der Acidität wurde untersucht. Die Fehlergrenze liegt im Durchschnitt bei $\pm 0,26\%$.

Summary.

A description is given of a new type of quantitatively determining mercury(II), which is based on the divergent color reaction of a 1% dilute alcohol solution of thiobenzamide with mercury(II). The color change is sharp and readily reproduced. The analysis requires 10—15 minutes and may be carried out with no special apparatus demands. A study was made of the influence of alkali- and heavy metal salts and of the dependence of the color change on the acidity. The average limit of error is $\pm 0.26\%$.

Résumé.

On présente un nouveau procédé pour le dosage du mercure-II basé sur les variations de teinte d'une solution alcoolique à 1% de thiobenzamide avec le mercure-II. Le changement de couleur est net et bien reproductible. La durée d'un dosage va de 10 à 15 minutes. Il n'exige aucun dispositif particulièrement coûteux. L'influence des sels alcalins et des sels de métaux lourds ainsi que celle de l'acidité sur le changement de teinte sont étudiées. L'erreur moyenne est de l'ordre de $\pm 0,26\%$.

Literatur.

- ¹ E. Gagliardi und W. Haas, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 593.

Département de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Mise au point de la chromatographie et du dosage du tungstène.

Par

A. Lacourt et G. Sommereyns*.

(Reçu le 16 juin 1954.)

Le tungstène étudié ici, est envisagé dans des solutions qui contiennent du chrome, du vanadium, du molybdène et du fer, avec l'arrière pensée de mettre au point des techniques quantitatives applicables à l'analyse des éléments traces des aciers.

La chromatographie de ces éléments a été étudiée dans deux travaux antérieurs^{1, 2}, et jusqu'ici nous avons obtenu de bonnes séparations du chrome et du molybdène, d'une part, du vanadium et du molybdène, d'autre part. Les nombreuses tentatives faites, par la suite pour obtenir une séparation du tungstène d'avec ces éléments étaient restées infructueuses, soit par manque de reproductibilité des taches de tungstène, soit à cause du chevauchement de sa tache avec celle du molybdène. On sait que pour obtenir une meilleure séparation, on peut agir sur plusieurs facteurs. L'un de ceux-ci étant la *nature de la solution* de départ:

Le changement de *nature de la solution* n'est pas facile à appliquer quand il s'agit de maintenir dissous ces cinq éléments.

L'emploi du *saturant différent* du *développant* est un autre facteur d'influence qui offre plus de possibilités pour agir sur l'allure du chromatogramme et la position respective des taches des éléments de la solution³.

L'*effet complexant* de solvants développants comme le chloroforme, l'acétone et l'acide chlorhydrique concentré a conduit à une migration plus ou moins imparfaite du tungstène, dont la tache se place entre le chrome et le molybdène, quelle que soit la nature du saturant⁴.

Les Rf_t et Rf_q respectifs sont en effet: Cr (0,35 à 0,62), V (0,25 à 0,45), W (0,62 à 0,90), Mo (0,75 à 1,00). Le développant et le saturant, comme le mélange alcool amylique, benzène et acide chlorhydrique

* Les techniciens G. Wantier et A. Orban ont participé aux expériences.

concentré (60 : 10 : 30 ml), ont donné des taches plus normales et plus reproductibles, mais sans satisfaire à notre désir de séparer nettement les cinq éléments.

C'est l'introduction d'acide formique concentré dans le développant qui changea totalement l'allure du chromatogramme, en maintenant le tungstène au dépôt.

Les conditions premières favorables à une séparation *qualitative* des cinq éléments, en solution chlorhydrique-potassique, requièrent: l'emploi d'un *saturant* constitué du mélange alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique concentré (30 ml), et d'un *développant* constitué du mélange alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml).

Qualitativement, les taches sont bien séparées quand on les révèle, mais la contamination progressive du saturant au cours du vieillissement de la cuve se fait sentir dans l'irrégularité de la position des *taches des éléments* chromatographiés et du *front liquide*. A l'usage, le *saturant* devient hétérogène et la cuve ne peut guère être utilisée plus de trois fois. D'autre part, en fin d'expérience, le *développant* n'est plus homogène. Ceci laisse supposer qu'au cours de la chromatographie, l'atmosphère de la cuve se modifie, soit en s'enrichissant en acide formique aux dépens du développant, soit en s'appauvrissant en acide chlorhydrique, aux dépens du saturant.

Les tableaux suivants donnent des variations de position des *taches* (exprimées par les rapports A/C et B/C) et les variations de position du *front liquide* (exprimées en mm), au cours de ces expériences de développement.

Effet du vieillissement de la cuve sur la localisation des taches.
Saturant: alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique conc. (30 ml).
Développant: alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml) (exper. B).

N° exp.	Jour d'utili- sation de la cuve	Durée du dévelop- pement min.	Dimensions des taches des éléments séparés								Position du front liquide* en mm
			Tungstène		Chrome + Vanadium		Molybdène		Fer		
			A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	
1	1er	120	0,00	0,07	0,15	0,44	0,55	0,75	0,80	1,00	207
			0,00	0,07	0,16	0,44	0,53	0,74	0,79	1,00	207
			0,00	0,08	0,15	0,51	0,57	0,76	0,85	1,00	200
			0,00	0,07	0,13	0,47	0,57	0,76	0,79	1,00	205

* Longueur mesurée à partir du bord supérieur de la bandelette; mise en solution chlorhydrique potassique.

(Continuation du tableau)

N° exp.	Jour d'utili- sation de la cuve	Durée du dévelop- pement min.	Dimensions des taches des éléments séparés								Position du front liquide en mm
			Tungstène		Chrome + Vanadium		Molybdène		Fer		
			A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	
2	2ème	120	0,00	0,05	0,12	0,40	0,57	0,85	0,85	1,00	230
			0,00	0,06	0,12	0,46	0,62	0,90	0,90	1,00	216
			0,00	0,06	0,12	0,43	0,60	0,87	0,87	1,00	220
3	3ème	120	0,00	0,05	0,12	0,45	0,62	0,80	0,85	1,00	208
			0,00	0,07	0,11	0,40	0,55	0,75	0,80	1,00	213
			0,00	0,07	0,12	0,46	0,63	0,84	0,89	1,00	195
			0,00	0,06	0,11	0,38	0,50	0,75	0,78	1,00	220
4	1er	165	0,00	0,07	0,14	0,44	0,50	0,74	0,80	1,00	213
5	2ème	185	0,00	0,09	0,13	0,44	0,58	0,80	0,85	1,00	196
			0,00	0,07	0,13	0,42	0,60	0,81	0,89	1,00	237
6	3ème	135	0,00	0,06	0,08	0,38	0,55	0,75	0,80	1,00	205
			0,00	0,07	0,10	0,40	0,57	0,77	0,84	1,00	223
7	1er	180	0,00	0,06	0,15	0,39	0,52	0,70	0,82	1,00	200
			0,00	0,06	0,17	0,43	0,56	0,77	0,87	1,00	239
8	2ème	140	0,00	0,08	0,19	0,47	0,60	0,78	0,88	1,00	185
9	3ème	145	0,00	0,08	0,15	0,43	0,54	0,77	0,80	1,00	181
10	1er	140	0,00	0,09	0,17	0,55	0,59	0,79	0,85	1,00	160
11	2ème	140	0,00	0,07	0,13	0,54	0,55	0,73	0,85	1,00	181
12	1er	140	0,00	0,06	0,12	0,39	0,43	0,65	0,75	1,00	200
			0,00	0,06	0,11	0,42	0,45	0,69	0,73	1,00	186
13	2ème	145	0,00	0,07	0,13	0,38	0,51	0,74	0,79	1,00	201

De l'examen de ces tableaux, il apparaît, qu'au cours des développements successifs, dans la même cuve, il y a tendance très nette au rapprochement de la tache (chrome + vanadium) de celle de tungstène, demeurée au dépôt. Cet effet, dû au vieillissement des cuves, se remarque notamment pour les expériences numérotées 1, 2 et 3 dans le premier tableau ci-dessus. La différence entre les rapports B/C pour le tungstène et A/C pour le (chrome + vanadium) diminue en fonction du nombre de jours d'utilisation de la cuve $[B/C_W - A/C_{(Cr+V)} = 0,08/0,06/0,05]$. Ceci est vrai aussi pour les expériences numérotées 4 et 5 $[B/C_W - A/C_{(Cr+V)} = 0,07/0,05]$, les expériences 10 et 11 $[B/C_W - A/C_{(Cr+V)} = 0,08/0,06]$.

De plus, il faut remarquer, qu'en général, l'irrégularité de la position des fronts liquides est très grande, pour une série de bandelettes d'une même expérience. Par exemple, pour les expériences numérotées 5, 6, 8 et 10 dans le second tableau.

Position du front liquide après développement
chromatographique.

Saturant: alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique conc. (30 ml).

Développant: alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml) (exper. B).

N° exp.	Jour d'utilisation de la cuve	Durée du développement min.	Position du front liquide (à partir du bord supérieur de la bandelette) en mm
1	1er	120	207/207/200/205
2	2ème	120	230/250/216/220
3	3ème	120	208/213/195/220
4	1er	165	213/191/206/220/211/220/190
5	2ème	185	196/237/198/207/206/209/224/200
6	3ème	135	205/223/220/209/227/206/213/213
7	1er	180	200/239/195/195/197/187/173/179
8	2ème	140	185/242/170/165/172/217/208/220
9	3ème	145	181/195/182/191/216/192/187
10	1er	140	160/198/190/217/203/183/178
11	2ème	140	181/178/188/205/207/176/175
12	1er	140	200/186/190
13	2ème	145	201/200/198/201

Devant ces irrégularités et l'apparition d'hétérogénéité dans les solvants, nous avons pensé ajouter au développant, de l'eau, de l'alcool ou de l'acide chlorhydrique concentré. Ces adjonctions n'ont apporté aucune amélioration. Il fut décidé d'intervenir directement sur la composition de la vapeur saturante de la cuve à chromatographie, en *contaminant* celle-ci *artificiellement*. L'idée d'une contamination artificielle n'était pas nouvelle⁵. Le contaminant choisi est placé dans un petit godet à côté de chaque cristalliseur contenant le saturant, au moment même où la saturation de la cuve est faite. Pour les cuves habituelles, de 38 × 26 × 26 cm, dans lesquelles 100 ml de saturant sont employés, on adjoint 17 ml de contaminant, répartis dans 8 godets. L'hétérogénéité du développant en fin d'expérience disparaît totalement, lorsque le contaminant est l'acide formique (85%), même après 5 jours d'utilisation de la cuve. Le contaminant est laissé en place à côté du saturant aussi longtemps que la cuve reste en service, celle-ci ne commençant à fonctionner qu'après 24 heures de présaturation.

Une quantité plus grande d'acide formique (85%), 50 ml, a une répercussion sur les dimensions des taches de chrome, de molybdène et de fer qui deviennent nettement plus petites. Cependant, la séparation du tungstène de la tache (chrome + vanadium) n'est pas très satisfaisante, comme le montrent les valeurs des rapports A/C et B/C, même pour une durée de développement de 115 minutes. On a constaté aussi, après le second jour d'utilisation de la cuve, une condensation sur les parois de celle-ci et sur la plaque de verre qui la ferme.

Effet de contamination artificielle d'une cuve chromatographique sur les dimensions des taches (Rf_t et Rf_g).
Saturant: alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique conc. (30 ml).

Développant: alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml) (exper. B).

Jour d'utilisation de la cuve	Durée du dévelop- pement min.	Dimensions des taches des éléments séparés							
		Tungstène		Chrome + Vanadium		Molybdène		Fer	
		A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C	A/C	B/C

Contaminant = dioxane (17 ml).

1er	175	0,00	0,08	0,11	0,44	—	—	—	—
2ème	135	0,00	0,07	0,08	0,48	0,59	0,85	0,85	1,00

Contaminant = dioxane + acide formique (85%) (1:1) (17 ml).

1er	165	0,00	0,07	0,12	0,41	0,54	0,75	0,80	1,00
2ème	155	0,00	0,08	0,13	0,37	0,52	0,79	0,81	1,00

Contaminant = alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml) (17 ml).

1er	90	0,00	0,08	0,09	0,39	0,50	0,68	0,77	1,00
2ème	85	0,00	0,07	0,09	0,39	0,45	0,66	0,73	1,00

Contaminant = acide formique (85%) (17 ml).

1er	120	0,00	0,07	0,08	0,42	0,44	0,65	0,67	1,00
2ème	105	0,00	0,06	0,07	0,26	0,45	0,62	0,70	0,91
1er	105	0,00	0,05	0,09	0,30	0,53	0,74	0,78	1,00
2ème	95	0,00	0,06	0,07	0,30	0,37	0,59	0,59	0,91
3ème	70	0,00	0,07	0,08	0,32	0,45	0,65	0,65	1,00
1er	105	0,00	0,05	0,08	0,30	0,50	0,65	0,74	1,00
2ème	105	0,00	0,06	0,09	0,33	0,36	0,61	0,69	1,00
3ème	105	0,00	0,06	0,07	0,34	0,45	0,67	0,71	1,00

Contaminant = acide formique (85%) (50 ml).

1er	115	0,00	0,06	0,07	0,28	0,35	0,55	0,65	0,95
2ème	95	0,00	0,08	0,08	0,35	0,35	0,55	0,60	0,95

Pour faciliter le découpage lors de la quantitative, et combattre la remontée des taches vers le dépôt, nous avons essayé de pratiquer des *développements à durée progressive*, au cours du temps. Les mesures des taches en mm (longueur mesurée à partir du dépôt) sont dans ces conditions:

	Durée du développement min.	W en mm	Cr + V en mm	Mo en mm
1er jour...	160	0—12	22—67	83—135
2ème jour.	200	0—12	22—62	98—140
3ème jour.	240	0—12	19—59	104—137
4ème jour.	280	0—12	22—58	110—136
5ème jour.	320	0—12	—	—

Le développement pratiqué de cette manière donne donc des taches très reproductibles en dimension et en position, malgré le contaminant ajouté dans la cuve. Nous verrons dans la quantitative que ces conditions ont une répercussion favorable sur le dosage.

La durée de la *présaturation* de la cuve est un autre facteur qui contrarie la reproductibilité des chromatogrammes. Jusqu'ici, la cuve est entrée en service 24 heures après sa saturation. Dans ce cas, les résultats qualitatifs et quantitatifs de la chromatographie sont toujours aberrants, lors d'une première utilisation, pour une durée de développement de 160 minutes:

W en mm	Cr + V en mm	Mo en mm
0—13	17—57	98—130
0—13	23—58	94—121
0—11	17—50	88—123
0—13	17—58	90—136

C'est comme si le premier jour les éléments n'avaient pas suffisamment migré et interféraient dans les dosages les uns des autres. Les chiffres trouvés pour un dosage d'une tache de tungstène, chromatographiée un premier jour d'utilisation, étaient par exemple, 8,78—8,00—8,98 μg au lieu de 10,00 μg déposés.

Il fut décidé par la suite de n'utiliser pour la première fois la cuve qu'après 68 heures de présaturation.

Dans ces conditions de présaturation, et après 160 minutes de développement, les taches de tungstène dosées lors du premier jour d'utilisation de la cuve ont donné 9,86—9,60—9,80 μg pour 10,00 μg déposés.

Le *conditionnement du papier* a aussi été trouvé indispensable pour atteindre plus de reproductibilité dans la position et la mesure des taches chromatographiées.

Deux expériences parallèles qualitatives et quantitatives ont été faites: l'une sur du papier humidifié à 95% d'humidité, dans une enceinte

saturée de solution de phosphate bisodique, l'autre sur du papier séché le même temps sur anhydride phosphorique. Les dimensions des taches sont données en mm (longueur mesurée à partir du dépôt) et montrent qu'une plus grande régularité qualitative est obtenue en travaillant sur du papier séché. Les chiffres suivants sont donnés pour des taches chromatographiées au cours d'un premier jour d'utilisation de la cuve, saturée 24 heures en présence de 17 ml d'acide formique (85%). Le développement a duré 160 minutes.

W en mm	Cr + V en mm	Mo en mm
------------	-----------------	-------------

Papier humide
($\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ — 95% d'humidité).

0—12	23—72	109—136
0—12	24—70	105—136
0—12	28—77	127—154
0—12	19—60	98—124

Papier séché (P_2O_5).

0—12	24—63	114—143
0—12	23—62	109—136
0—12	28—62	117—144
0—12	24—61	111—140

Conditions adoptées pour chromatographier sur papier, 0,01 ml de solution chlorhydrique-potassique, contenant 10 μg de tungstène.

Le papier est séché pendant une semaine sur P_2O_5 . Huit chromatographies sont développées en même temps dans des cuves de $38 \times 26 \times 26$ cm. Les prises déposées sur papier sont séchées 10 minutes à 38°C , sous une lampe infrarouge, avant le développement.

Le *saturant* est un mélange d'alcool amylique, de benzène et d'acide chlorhydrique concentré dans les proportions respectives de 60 : 10 : 30 ml. On en répartit 100 ml en cinq points différents de la cuve et accompagne chaque récipient d'un autre, contenant quelques ml d'acide formique concentré (85%). En tout, il est utilisé 17 ml de ce *contaminant*.

Cet ensemble est laissé en chambre noire à 20° , en cuve hermétique, pendant 68 heures, durée de la présaturation.

Le *développant* est introduit au moment de l'expérience, environ 20 ml. Il se compose de 45 ml d'alcool amylique et de 55 ml d'acide formique (85%). La durée du développement est progressive: 160—200—240—280—320 minutes. Les résultats qualitatifs, autant que quantitatifs, restent reproductibles dans ces conditions, même après cinq jours d'utilisation.

Le tungstène reste pratiquement au dépôt, tandis que migrent, en taches individuelles, vers le front liquide, le chrome et le vanadium, le molybdène. Le fer est éliminé au cours du développement.

Les séparations obtenues dans ces dernières conditions ont été vérifiées quantitativement à l'aide de la méthode spectrophotométrique au toluène-dithiol décrite à la page 614. Au cours de ces contrôles quantitatifs, les résultats de dosage du tungstène chromatographié et élué ont toujours marqué un déficit en tungstène par rapport à la quantité déposée. Ce fait a été mis en évidence par une expérience d'élution réalisée sur une bandelette entière de 18 cm (voir page 619). Dans ce cas, toute la quantité de tungstène déposée a été retrouvée. Après développement chromatographique, le tungstène est donc en partie dispersé sur toute la longueur de la bandelette.

Pour essayer de supprimer cette dispersion du tungstène, défavorable à la quantitative, l'étude qualitative a été reprise dans les conditions d'une *chromatographie de partage*.

On agite le mélange alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique concentré (30 ml) + acide formique (85%) (55 ml) + eau (155 ml). La *couche aqueuse claire* de ce mélange sert de *saturant*. La *couche organique claire* sert de *développant*. Aucun contaminant n'est introduit dans la cuve. Les *prises* des solutions chlorhydriques-potassiques sont déposées sur du papier séché sur P_2O_5 et séchées ensuite 10 minutes sous une lampe infra-rouge. La présaturation de la cuve est de 68 heures au minimum et les durées de développement progressent en fonction du jour d'utilisation de la cuve.

Dans ces conditions, on a constaté que la densité optique, lue au *Beckman* pour le dosage du tungstène chromatographié seul et élué, correspond à la densité optique des références. Le tungstène reste quantitativement au dépôt au cours de ce développement et n'est plus dispersé sur toute la bandelette. Les résultats qualitatifs, autant que quantitatifs, restent reproductibles dans ces conditions, et cela, au cours de cinq utilisations de la cuve de partage. Le tungstène, le chrome et le vanadium restent au dépôt. Seuls, le molybdène et le fer migrent légèrement, et se retrouvent ensemble après développement. Cependant, le contrôle quantitatif a montré que le chrome et le vanadium ne gênent absolument pas dans le dosage quantitatif du tungstène.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent les dimensions et la position respective des taches des éléments chromatographiés, dans les conditions de partage, au départ de solutions chlorhydriques-potassiques.

Dimensions des taches des éléments chromatographiés
(conditions d'une chromatographie de partage).

Eléments en solution	Jour d'utilisation de la cuve	Durée du développement min.	Dimensions des taches chromatographiées en mm (longueur mesurée à partir du haut de la bandelette)
Tungstène + chrome	1er	200	tungstène 28—42 chrome 28—44
Tungstène + chrome	4ème	280	tungstène 27—47 chrome 27—47
Chrome + vanadium	3ème	240	chrome 29—44/28—43 vanadium 29—44/28—43
Chrome + vanadium	5ème	320	chrome 26—45 vanadium 26—45
Chrome + molybdène	1er	160	chrome 24—42/25—45 molybdène 53—70/55—69
Tungstène + chrome + vanadium + molybdène + fer	3ème	240	tungstène 27—43/27—42 chrome 27—43/27—42 vanadium 27—43/27—42 molybdène 50—90/52—88 fer 50—90/52—88

Les dimensions des taches dans les conditions de l'expérience B sont données p. 605.

Les différentes conditions chromatographiques (saturation, développement, contamination) utilisées au cours de ce travail sur le tungstène, ainsi que les dispositions de dosage qui en découlent, sont résumées dans le tableau suivant.

Conditions utilisées dans la séparation chromatographique
quantitative du tungstène
au départ de solution chlorhydrique 85% v/v potassique (1,12 g% de potasse p/v) papier séché sur P_2O_5 .

Saturant	Développant	Contaminant	Eléments dosés quantitativement
(A) Alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique conc. (30 ml)	alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml)	sans	tungstène dosé par spectrophotométrie, dispersion dans la bandelette. W/Cr, V, Mo, Fe

(Continuation du tableau)

Saturant	Développant	Contaminant	Éléments dosés quantitativement
(B) Idem	 idem	 acide formique (85%) (17 ml)	<i>tungstène</i> dosé par spectrophotométrie, dispersion dans la bandelette. W/Cr, V, Mo, Fe. <i>Chrome</i> dosé par spectrophotométrie, Cr/W. <i>Chrome</i> dosé par spectrophotométrie, avec diagrammes spéciaux, Cr/Mo et Cr + V
(C) Couche <i>acquieuse</i> du mélange: alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique conc. (30 ml) + acide formique (85%) (55 ml) + eau (155 ml)	 couche <i>organique</i> de ce même mélange	 sans	 <i>tungstène</i> dosé par spectrophotométrie. W + V + Cr/Mo et Fe. <i>Vanadium</i> dosé par photométrie dans V + Cr

Les taches chromatographiées de tungstène ont été révélées par vaporisation d'une solution saturée de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique concentré, à laquelle on ajoute quelques gouttes de méthanol.

Mise au point du dosage spectrophotométrique de 10 μ g de tungstène.

Les conditions de dosage du tungstène dans ce travail sont imposées par la manière employée pour le tenir en solution avec le fer, le molybdène, le chrome, le vanadium.

Mise en solution chlorhydrique-potassique.

Le tungstate de sodium (179,398 mg pour 100 ml de solution) est dissous dans 5 ml de solution de potasse contenant 1,12 g d'hydroxyde. La solution *refroidie* est versée par petites portions dans 30 ml d'acide chlorhydrique concentré glacé auxquels sont ajoutés 10 ml d'acide concentré de rinçage. Dans cette solution glacée, on verse lentement, par petites portions, 10 ml d'eau bidistillée glacée.

Après avoir ramené la solution à la température ambiante, on la transvase dans un jaugé de 100 ml. Le rinçage et la mise au trait s'effectuent avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Cette solution contient $10\mu\text{g}$ de tungstène dans 0,01 ml, et c'est elle qui est employée pour établir le diagramme de référence dans le dosage spectrophotométrique.

La solution du mélange tungstène, chrome, vanadium, molybdène et fer est préparée comme indiqué plus haut, de telle manière qu'elle renferme $10\mu\text{g}$ de chacun des éléments par 0,01 ml. Le tungstène, en solution alcaline, est apporté, comme il est dit ci-dessus, dans l'acide chlorhydrique concentré. A cette solution refroidie, on ajoute lentement, et par petites portions, la solution refroidie des autres éléments dans 10 ml d'eau bidistillée. La solution totale est mise au trait à 100 ml. Les pesées des différents sels sont les suivantes pour 100 ml de solution.

CrO_4Na_2	311,478 mg
VO_3NH_4	229,617 mg
$\text{Mo}_7(\text{NH}_4)_6\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	184,017 mg
$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	702,256 mg

Pour un acier, on procéderait à la fusion alcaline, suivie d'une reprise par de l'eau et de l'acide chlorhydrique concentré.

Méthode de dosage du tungstène.

Le procédé à adopter doit satisfaire à l'échelle de $10\mu\text{g}$, aussi bien pour du tungstène en solution, que pour celui récupéré après chromatographie et élution éventuelles. Neuf méthodes, avec nombreuses variantes, ont été essayées avant d'adopter celle de *C. F. Bickford, W. S. Jones et J. S. Keene*⁶. La méthode originale utilise la couleur développée par le tungstène avec le toluène-dithiol, après extraction par l'acétate de butyle. Nous développons la couleur, *directement, sans extraire* le tungstène de son milieu. Le mode opératoire mis au point est le suivant:

Après deux heures d'élution par la potasse 2%, les éluats et eaux de rinçage, recueillis dans des godets en pyrex, sont évaporés à sec au bain d'eau bouillant (deux heures environ). Les résidus d'évaporation, secs, sont refroidis brusquement, puis additionnés de 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, de 1 ml de solution de toluène-dithiol dans l'acétate de butyle ($n_D = 1,392$; 0,2 g de dithiol dissous dans 100 ml d'acétate) on termine par addition de 1 ml d'acétate de butyle. On agite légèrement et porte les godets, pendant 30 minutes chronométrées, dans un bain d'eau *bouillant*. Après ce temps, on refroidit brusquement, transvase dans des matras de 10 ml avec de l'acétate de butyle et amène au trait avec ce même solvant. Pour faciliter le travail et obtenir un temps de chauffage identique pour tous les essais, on dispose les godets dans un panier en fer qui peut facilement être transporté d'un bain à

l'autre. 15 minutes après la mise au trait, l'intensité de coloration des solutions se mesure au spectrophotomètre *Beckman*, à la longueur d'onde de 630 μ , avec une fente de 0,035 mm et des cuvettes de 1 cm d'épaisseur.

Etablissement du diagramme de dosage spectrophotométrique du tungstène.

I. Solution de départ chlorhydrique-potassique — conditions de la chromatographie de partage.

Dans le cas d'une chromatographie de partage, toutes les valeurs de densité optique obtenues lors du dosage de 10 μ g de tungstène dans les éluats sont semblables, que ce soit pour du tungstène seul déposé, pour du tungstène seul chromatographié ou encore pour du tungstène en mélange, séparé par chromatographie.

Un seul diagramme de référence est donc nécessaire pour l'interprétation des résultats. Il a été tracé de deux manières: à partir de tungstène seul déposé et élué et à partir de tungstène seul *chromatographié* et élué. Les deux diagrammes se confondent, comme le montrent les chiffres des tableaux suivants.

La solution de départ, chlorhydrique-potassique, titre 10 μ g de tungstène au 0,01 ml.

1° *Références* (tungstène seul déposé et élué).

La technique adoptée pour l'établissement du diagramme de dosage spectrophotométrique du tungstène est la suivante:

Huit bandelettes de papier Whatman n° 4 (1 $\times$ 25 cm), préalablement séchées sur P_2O_5 , sont chromatographiées dans les conditions adoptées pour la chromatographie de partage. Elles portent toutes une prise de 0,01 ml de solution chlorhydrique-potassique de base, séchée sous la lampe infra-rouge, et sont introduites dans la cuve à chromatographie saturée à l'aide de la couche aqueuse claire, décantée, du mélange alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique concentré (30 ml) + acide formique (85%) (55 ml) + eau (155 ml). Le *développant* utilisé est constitué de la couche organique claire de ce mélange. Une fois développées, les bandelettes sont retirées et séchées.

A partir du bord supérieur de chacune de ces bandelettes, des morceaux de papier sont découpés sur une longueur de 4,5 cm.

Sur deux de ceux-ci, on dépose 10 μ g de tungstène, en solution chlorhydrique-potassique. Sur trois autres, on dépose 9 μ g de tungstène et sur les trois derniers 11 μ g. Les prises sont séchées et les taches éluées durant deux heures, par de la potasse à 2%.

Le dosage du tungstène élué de ces bandelettes, par la méthode spectrophotométrique au toluène-dithiol, se réalise comme il a été décrit plus haut.

Diagramme de référence pour le dosage du tungstène
(papier séché sur P_2O_5 — chromatographie de partage).

Prises de tungstène		
9,0 μ g	10,0 μ g	11,0 μ g
0,113/0,119/0,120 <i>M/3 : 0,117</i>	<i>Beckman</i> — $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ — $F. = 0,035 \text{ mm}$ cuvettes = 1 cm	
	0,130/0,123/0,127	0,146/0,142/0,147
	0,127/0,132/0,132	<i>M/3 : 0,145</i>
	0,128/0,132/0,133	
	0,129/0,134/0,133	
	0,134/0,135	
	<i>M/14 : 0,130</i>	
	Unité de densité optique	

2° *Tungstène seul* (chromatographié et élué).

La technique adoptée pour l'établissement de ce diagramme est la suivante:

Huit bandelettes de papier Whatman n° 4 (1 $\times$ 25 cm), préalablement séchées sur P_2O_5 , sont chromatographiées dans les conditions de partage. Deux bandelettes servent à la vérification qualitative. A cet effet, après développement de 10 μ g de tungstène, séchage sous la lampe infra-rouge,

Diagramme des références chromatographiées pour le dosage
du tungstène
(papier séché sur P_2O_5 — chromatographie de partage).*

Prises de tungstène		
9,0 μ g	10,0 μ g	11,0 μ g
0,116/0,117/0,116 0,118 <i>M/4 : 0,116</i>	<i>Beckman</i> — $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ — $F. = 0,035 \text{ mm}$ cuvettes = 1 cm	
	0,122/0,133/0,139	0,144/0,140/0,147
	0,130/0,133/0,130	
	0,132/0,140/0,136	<i>M/3 : 0,143</i>
	0,134/0,133/0,129	
	0,131/0,130/0,134	
	<i>M/15 : 0,132</i>	
	Unité de densité optique	

* Un diagramme de référence réalisé à partir de prises de tungstène, déposées sur du papier *non séché sur P_2O_5* , a donné une série de résultats beaucoup moins reproductibles. Ainsi, pour 9 μ g de tungstène, les valeurs de D. O. sont — 0,116/0,116/0,119; pour 10 μ g, elles sont — 0,127/0,135 et pour 11 μ g, — 0,144/0,140/0,126.

elles sont vaporisées de la solution saturée de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique concentré. Six bandelettes sont réservées à la quantitative. Sur deux d'entre-elles, on dépose $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène en solution chlorhydrique-potassique. Sur trois autres, on dépose $9\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène et sur les trois dernières, $11\text{ }\mu\text{g}$. Les prises séchées, les bandelettes sont introduites dans la cuve de partage. Une fois le développement terminé, les bandelettes sont retirées et les solvants éliminés par chauffage sous infra-rouge. Les taches de tungstène chromatographié sont isolées par découpage de longueurs de papier de 4,5 cm, à partir du bord supérieur de chacune des bandelettes. Les taches sont ensuite éluées par de la potasse à 2%, pendant deux heures. Le dosage du tungstène élué, par la méthode spectrophotométrique au toluène-dithiol, se réalise comme il a été décrit plus haut.

II. Solution de départ chlorhydrique-potassique — conditions chromatographiques de l'expérience B.*

Dans le cas d'une chromatographie effectuée dans les conditions de l'expérience B, les réponses obtenues lors des dosages de $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène, soit comme 1°) référence, soit comme 2°) tungstène chromatographié seul ou soit 3°) comme tungstène chromatographié en présence de chrome, de vanadium, de molybdène et de fer, ne sont pas absolument les mêmes. Il a donc été nécessaire de procéder au tracé de trois diagrammes différents de dosage, correspondants à ces trois conditions.

1° Références.

La technique adoptée pour la réalisation du diagramme de référence est la même que celle décrite lors de l'établissement du diagramme envisagé dans les conditions d'une chromatographie de partage. Des quantités de 8, 10 et $12\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène, en solution chlorhydrique-potassique, sont déposées sur des bandelettes de papier de 4,5 cm, séché sur P_2O_5 et préalablement conditionné, par chromatographie selon les conditions de l'expérience B:

développant — alcool amylique (45 ml) + acide formique (85%) (55 ml),

saturant — mélange alcool amylique (60 ml) + benzène (10 ml) + acide chlorhydrique concentré (30 ml),

contaminant — 17 ml d'acide formique (85%).

Les taches, séchées, sont éluées et le tungstène est dosé dans les éluats.

* Expérience B voir page 605, Tableau.

2° Tungstène seul.

La solution de départ, chlorhydrique-potassique, titre $10\mu\text{g}$ de tungstène au 0,01 ml.

Le papier utilisé a été séché pendant quelques jours sur anhydride phosphorique. Ce traitement s'est montré nécessaire, à cause d'irrégularités observées dans les chromatogrammes, à la suite du passage à des conditions atmosphériques différentes: temps sec et humide (voir qualitative). Des prises de 8, 10 et $12\mu\text{g}$ de tungstène, déposées sur des bandelettes de papier séché ($1 \times 25\text{ cm}$) sont exposées 10 minutes sous la lampe infra-rouge. Les taches de tungstène sont alors chromatographiées dans les conditions de l'expérience B. Après développement, les bandelettes sont débarrassées des solvants par séchage sous la lampe infra-rouge.

Deux essais qualitatifs sont réalisés dans les mêmes conditions. Les taches de tungstène y sont révélées par le réactif approprié. On découpe les taches de tungstène, en vue de leur élution, d'après les indications de leur localisation après révélation des 2 essais qualitatifs.

Le tungstène est dosé dans les éluats, par la méthode spectrophotométrique au toluène-dithiol.

Les chromatogrammes sont développés et dosés pendant cinq jours successifs. Le découpage des taches varie légèrement au cours de la durée du développement. La relation existant entre la durée de la présaturation, la durée du développement et la longueur de la bandelette à découper est la suivante:

Présaturation heures	Durée du développement minutes	Longueur du papier à découper-mm à partir du bord supérieur de la bandelette
68	160	4,7
92	200	5,0
116	240	5,0
140	280	5,0
164	320	5,3

3° Tungstène en mélange.

La solution de départ, chlorhydrique-potassique, titre $10\mu\text{g}$ de chacun des éléments (tungstène, chrome, vanadium, molybdène, fer) au 0,01 ml. Toutes les autres conditions utilisées pour la réalisation de ce diagramme sont identiques à celles détaillées au 2°, pour le tungstène seul.

Diagrammes de référence pour le dosage du tungstène
(conditions chromatographiques de l'expérience B).

1° Tungstène déposé et élué			2° Tungstène seul chromatographié et élué			3° Tungstène en mélange séparé par chromatographie et élué		
Prises de tungstène en μg			Prises de tungstène en μg			Prises de tungstène en μg		
8,0	10,0	12,0	8,0	10,0	12,0	8,0	10,0	12,0

Beckman — $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ — $F. = 0,035 \text{ mm}$ — cuvettes = 1 cm

0,113	0,137	0,171	0,099	0,123	0,153	0,090	0,110	0,123
0,109	0,131	0,162	0,096	0,118	0,147	0,100	0,117	0,140
0,107	0,135	0,164	0,101	0,119	0,148	0,096	0,118	0,147
0,110	0,134	0,163	0,098	0,118	0,150	0,095	0,118	0,146
0,105	0,134	0,162	0,099	0,127	0,152	0,097	0,121	0,147
<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>	<i>M/5 :</i>
0,108	0,134	0,164	0,098	0,121	0,150	0,095	0,116	0,140
Unité de densité optique								

La différence existant entre les références 1° et 2° est vraisemblablement due à une dispersion du tungstène chromatographié dans le papier.

Pour le prouver, nous faisons une série de dosages comparatifs de $10 \mu\text{g}$ de tungstène déposés sur deux bandelettes complètes de papier (18 cm) traitées l'une comme *référence éluee*, l'autre comme *référence chromatographiée*.

En outre, nous dosons $10 \mu\text{g}$ de tungstène chromatographié d'une solution simple et $10 \mu\text{g}$ de tungstène chromatographié d'une solution d'un mélange (tungstène, chrome, vanadium et fer), déposés sur des bandelettes de 4,5 cm de long. Les premières expériences sont faites en l'absence de tout contaminant et donnent les résultats suivants:

Présaturation: 69 heures	69 heures		45 heures		45 heures	
Durée du développement: 145 minutes	145 minutes		140 minutes		140 minutes	
Référence I 10 μg tungstène seul déposé bandelette: 18 cm	Référence II 10 μg tungstène seul chromatographié bandelette: 18 cm		Référence II 10 μg tungstène seul chromatographié bandelette: 4,5 cm		Référence III 10 μg tungstène séparé par chromatographie de Cr, V, Mo, Fe bandelette: 4,5 cm	
U. D. O.	U. D. O.	$\mu\text{g W (Réf. I)}$	U. D. O.	$\mu\text{g W (Réf. I)}$	U. D. O.	$\mu\text{g W (Réf. I)}$
0,139	0,140	10,3	0,097	7,2	0,110	8,2
0,137	0,139	10,3	0,089	6,7	0,102	7,6
0,136	—	—	0,103	7,7	0,098	7,3
<i>M/3 :</i>	<i>M/2 :</i>	<i>M/2 :</i>	<i>M/3 :</i>	<i>M/3 :</i>	<i>M/3 :</i>	<i>M/3 :</i>
0,137	0,139	10,3	0,096	7,2	0,103	7,7

Par rapport à la *référence I*, le tungstène chromatographié et élué d'un papier de 4,5 cm de long présente une *perte* due à la dispersion de cet élément dans la partie du papier non envisagée pour l'éluion. Dans cette expérience, la différence représente, dans le cas du tungstène chromatographié seul, $0,137 - 0,096 = 0,041$ U. D. O. ou $10,00 - 7,2 = 2,8 \mu\text{g}$.

Lorsqu'il s'agit de tungstène provenant d'un mélange, la différence par rapport à la référence est différente: $0,137 - 0,103 = 0,034$ U. D. O. ou $10,00 - 7,7 = 2,3 \mu\text{g}$.

Dans les conditions chromatographiques de l'expérience B, il a été fait usage d'un *contaminant formique*. Celui-ci a pour effet de relever les valeurs des unités de densité optique, que ce soit relatif à $10 \mu\text{g}$ de tungstène chromatographié seul ($0,123$ — moyenne pour 44 expériences au lieu de $0,096$) ou relatif à $10 \mu\text{g}$ de tungstène chromatographié en mélange ($0,116$ — moyenne pour 44 expériences au lieu de $0,103$).

La moyenne générale de la référence I éluee, dans ce cas, devient $0,134$ U. D. O.

Il résulte de ces chiffres les différences suivantes entre:

Unité de densité optique	μg tungstène (évalués sur référence I)	Erreurs dues au tungstène dispersé
les références I et II: $0,134 - 0,123 = 0,011$	$10,00 - 9,10 = 0,9 \mu\text{g}$	— 9,0%
les références II et III: $0,123 - 0,116 = 0,007$	$9,10 - 8,60 = 0,5 \mu\text{g}$	— 5,5%
les références I et III: $0,134 - 0,116 = 0,018$	$10,00 - 8,60 = 1,4 \mu\text{g}$	— 14,0%

Ceci signifie que lorsque nous chromatographions et éluons par ce procédé $10 \mu\text{g}$ de tungstène seul, le résultat du dosage sera les $\frac{123}{134}$ ème de la prise de départ, soit les 92% du tungstène déposé. L'erreur absolue est ici de 8 à 9% par défaut sur la quantité déposée.

Lorsqu'il s'agira de $10 \mu\text{g}$ de tungstène chromatographié et élué d'une solution mélangée, le résultat sera les $\frac{116}{134}$ ème = 86,75% du tungstène au départ. L'erreur absolue est ici de 13 à 14% par défaut. Nous retrouverons d'une façon absolue respectivement 9,2 et $8,6 \mu\text{g}$ de tungstène chromatographié, au lieu des $10 \mu\text{g}$ déposés, la différence étant dispersée dans le papier.

Le diagramme de référence I permet de se rendre compte de la valeur réelle du point $10 \mu\text{g}$ et constitue une *référence réactif*.

Les diagrammes de référence II et III donnent les points 8—10—12 μg , compte tenu des erreurs dues à la chromatographie pour le tungstène chromatographié seul, ou chromatographié d'un mélange.

Ils permettent de retrouver directement la concentration de la prise de départ, sans calculer les erreurs dues au procédé.

Ce mode d'évaluation semble être parfait puisque le dosage du tungstène chromatographié en mélange, dans 44 expériences conduit à une erreur de $0,134 - 0,116 = 0,018$ U. D. O., soit en valeur relative,

par rapport à la référence I, $\frac{0,018}{0,134} = 13,4\%$ de perte. Le dosage du

tungstène chromatographié seul donne, pour un même nombre d'expériences, une erreur de $0,134 - 0,123 = 0,011$ U. D. O., soit en valeur

relative, par rapport à la référence I, $\frac{0,011}{0,134} = 8,22\%$ de perte.

Si l'on rapporte ces dosages à la référence II, la perte en tungstène séparé chromatographiquement d'un mélange devient: $\frac{0,123 - 0,116}{0,123} =$

$$= \frac{0,007}{0,123} = 5,7\%.$$

Les trois diagrammes sont donc séparés selon qu'il s'agit d'une référence I éluee, déposée sur papier chromatographié, d'une référence chromatographiée et éluee II de tungstène seul et d'une référence chromatographiée et éluee III de tungstène en mélange.

L'évaluation de la concentration d'une solution inconnue de tungstène se fait à l'aide du diagramme de référence II.

Etude quantitative de l'élution du tungstène chromatographié.

L'élution du tungstène a été étudiée à partir de solutions chlorhydriques 85% v/v — potassiques 1,12 g% de potasse p/v. Les essais ont été réalisés de trois manières:

1° Élution de taches de tungstène seul, déposé sur bandelettes de papier Whatman n° 4 ($4,5 \times 1,0$ cm).

2° Élution de taches de tungstène seul, déposé sur bandelettes de papier Whatman n° 4 ($25,0 \times 1,0$ cm). Les taches sont découpées sur une longueur de 4,5 cm après chromatographie dans les conditions de l'expérience B.

3° Élution de taches de tungstène séparé du mélange tungstène, chrome, vanadium, molybdène, fer par chromatographie, dans les conditions de l'expérience B.

La potasse est choisie comme éluant; il parcourt le papier dans le sens où le développant le parcourait.

Les résultats obtenus avec de la potasse à différentes concentrations et des durées d'élution variables sont notés dans le tableau suivant:

Etude des conditions d'élution du tungstène.

Eluant	Durée d'élution heures	Tungstène seul déposé et élué	Tungstène seul chromatographié et élué	Tungstène séparé par chromatographie et élué
		% de tungstène recueilli après élution (sur 10 µg de tungstène)		
KOH 1% p/v	2	105/107/97 100,7/97/ M/5 : 101,5%		88,1/83,5/89,7/ 86,5/95,0/88,1/ M/6 : 88,1%
KOH 2% p/v	1,5	104,5/107,5/100,7/ 107,5/103,0/101,5/ M/6 : 103,9% 94,0/104,5/100,7/ 99,2/104,5/112,0/ M/6 : 103,9%	71,6/74,5/74,5/ 78,5/71,0/82,0/ M/6 : 74,7%	93,2/92,5/85,0/ 91,8/87,4/112,5/ M/6 : 89,7% 85,0/95,0/88,0/ 96,1/91,0/107,5/ M/6 : 92,5%
KOH 2% p/v	2	105/103,9/107/ 103/104,5/101,5/ M/6 : 103,9% 100/100/100,7/ 107,5/100/97,7/ M/6 : 100,7%		90,2/95,6/89,7/ 90,2/96,1/94,0/ M/6 : 92,5%

De ces essais, il faut conclure que l'élution du tungstène est la plus favorable par de potasse à 2% et pour une durée de deux heures.

Etude des interférences dans le dosage spectrophotométrique du tungstène.

L'influence du chrome, du molybdène et du vanadium, qui accompagnent le tungstène dans les aciers, a été étudiée dans le dosage spectrophotométrique de celui-ci.

Cette étude s'est faite de deux manières dans le cas d'une chromatographie selon les conditions de l'expérience B. Le tungstène a été dosé

1° dans la solution contenant le tungstène, le chrome et le molybdène élués ensemble, non chromatographiés;

2° dans la solution du tungstène élué seul, après avoir été séparé du chrome et du molybdène par chromatographie;

Dans les conditions d'une chromatographie de *partage*, le tungstène a été dosé

3° dans la solution du tungstène chromatographié seul et élué, à laquelle on a ajouté 10 µg de vanadium.

Essais selon l'expérience B.

1° Tout d'abord, on a donc envisagé l'interférence des éléments *contaminants*, présents avec le tungstène dans les éluats.

A cet effet, $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène et $10\text{ }\mu\text{g}$ de chrome ou $10\text{ }\mu\text{g}$ de molybdène sont déposés sur une bandelette de papier de 4 à 5 cm préalablement chromatographié dans les conditions de l'expérience B (portant 0,01 ml de solution de base).

Après séchage de la prise, les éléments sont élués ensemble par de la potasse 2%, et dosés selon la technique décrite plus haut (page 621).

Les références sont réalisées de la même façon: $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène seul sont déposés, élués et dosés.

Les résultats de ces dosages, au départ de solutions chlorhydrique-potassique et potassique sont donnés dans le tableau suivant:

Interférences des éléments contaminants dans le dosage du tungstène élué.

Références tungstène W $10\text{ }\mu\text{g}$ U. D. O.	Tungstène et chrome élus ensemble W + Cr $10\text{ }\mu\text{g} + 10\text{ }\mu\text{g}$ U. D. O.	Tungstène et molybdène élus ensemble W + Mo $10\text{ }\mu\text{g} + 10\text{ }\mu\text{g}$ U. D. O.
--	---	--

(au départ d'une solution chlorhydrique 85% v/v — potassique 1,12 g% de potasse p/v)

0,128/0,128 $M/2 : 0,128$	0,126/0,127/0,127 $M/3 : 0,127$	0,277/0,280/0,284 $M/3 : 0,280$
------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

(au départ d'une solution potassique 1,12 g% de potasse p/v)

0,129/0,128 $M/2 : 0,128$	0,134/0,127/0,125 $M/3 : 0,128$	0,290/0,283/0,281 $M/3 : 0,284$
------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Que la solution de départ soit chlorhydrique-potassique ou potassique, il résulte de ces résultats que le chrome est sans effet sur le dosage du tungstène par le toluène-dithiol. Il n'en est pas de même pour le molybdène, dont la présence dans l'éluat exalte énormément la densité optique.

2° On a ensuite étudié les interférences du chrome et du molybdène dans le dosage du tungstène préalablement séparé de ces deux éléments par chromatographie (exp. B).

Le mode opératoire utilisé pour la séparation chromatographique est celui donné ci-dessus. Des bandelettes portant $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène accompagné de la même quantité de chrome ou de molybdène, sont chromatographiées. Après développement, les taches de tungstène, découpées, sont éluées et le tungstène est dosé.

Les résultats de ces dosages sont comparés à des références constituées cette fois-ci à partir de taches de tungstène seul chromatographiées, éluées et dosées dans les mêmes conditions.

Les valeurs en unité de densité optique obtenues sont consignées dans le tableau suivant. Elles se rapportent à des solutions de départ qui sont chlorhydriques-potassiques et potassiques.

Effet de la chromatographie sur l'interférence des éléments contaminants dans le dosage du tungstène (toluène-dithiol).

Tungstène seul chromatographié utilisé comme référence W 10 μ g U. D. O.	Tungstène séparé chromatographiquement du chrome (expérience B) W/Cr 10 μ g + 10 μ g U. D. O.	Tungstène séparé chromatographiquement du molybdène (expérience B) W/Mo 10 μ g + 10 μ g U. D. O.
--	---	--

(au départ d'une solution chlorhydrique 85% v/v — potassique 1,12 g% de potasse p/v)

0,118/0,119 0,118/0,127 M/4: 0,120	0,115/0,121/0,120/0,116 M/4: 0,118	0,120/0,116/0,118/0,124 M/4: 0,119
--	---------------------------------------	---------------------------------------

(au départ d'une solution potassique 1,12 g% de potasse p/v)

0,113/0,115 0,113/0,117 M/4: 0,114	0,114/0,115/0,118/0,112 M/4: 0,114	0,112/0,117/0,125/0,119 M/4: 0,118
0,118/0,112 0,119/0,118 M/4: 0,117	0,120/0,121/0,115 M/3: 0,118	
0,111/0,111 0,117/0,121 M/4: 0,115	0,117/0,114/0,118 M/3: 0,116	

De l'examen de ce tableau, il ressort qu'il n'y a plus aucune interférence due au *molybdène*, une fois celui-ci séparé du tungstène par chromatographie. Il s'affirme bien ici que le chrome n'interfère pas dans le dosage du tungstène.

Essais selon l'expérience de partage.

3° Dans le cas d'une *chromatographie de partage*, les taches de tungstène et de vanadium chevauchent au dépôt, après développement. Il a été montré que la présence du *vanadium* dans les éluats n'influence pas les résultats de dosage spectrophotométrique du tungstène, par la méthode au toluène-dithiol.

Les valeurs de D. O. obtenues pour les éluats de 10 μ g de tungstène chromatographié sont, en présence de 10 μ g de vanadium, 0,134 et 0,132. Ces chiffres sont ceux obtenus pour les références habituelles de 10 μ g tungstène seul.

Reproductibilité du dosage spectrophotométrique du tungstène chromatographié.

Le résultat de dosage d'une solution inconnue de tungstène s'interprète par rapport à deux diagrammes différents, selon les conditions utilisées lors de la séparation chromatographique du tungstène, en solution chlorhydrique-potassique.

Le diagramme employé pour étudier le comportement du tungstène au cours d'une *chromatographie de partage* est celui tracé directement à partir des références de tungstène seul, déposé sur papier et élué.

Dans le cas d'un chromatogramme développé dans les *conditions de l'expérience B*, décrites plus haut, le résultat du dosage du tungstène séparé d'autres éléments, ne rend pas compte de la valeur absolue de sa concentration au départ. Un diagramme spécial donne la valeur corrigée pour la perte par dispersion du tungstène dans le papier — référence II. Il est nécessaire d'accompagner chaque dosage d'une référence I que l'on peut considérer comme une référence réactifs.

La reproductibilité obtenue lors des dosages du tungstène, exprimée en microgrammes à l'aide des diagrammes de références correspondants, est la suivante:

Reproductibilité du dosage spectrophotométrique du tungstène chromatographié.

(Beckman — $\lambda = 630 \text{ m}\mu$ — Fente = 0,035 mm — Cuvettes = 1 cm.)

Chromatographie de partage.

Référence 10 μg tungstène déposé et élué U. D. O.	10 μg tungstène seul chromatographié et élué		10 μg tungstène séparé par chromatographie et élué	
	U. D. O.	μg tungstène	U. D. O.	μg tungstène
0,130/0,123	0,122/0,133	9,3/10,1		
	0,139/0,130	10,6/9,9		
0,127/0,127	0,133/0,130	10,1/9,9		
	0,132/0,140	10,1/10,6		
0,132/0,132	0,136/0,134	10,3/10,2		
	0,133	10,1		
0,128/0,132	0,129/0,131	9,8/10,0		
	0,130/0,134	9,9/10,2		
0,133/0,134			0,130/0,133	9,9/10,1
			0,134/0,134	10,2/10,2
0,134/0,135			0,131/0,130	10,0/9,9
			0,134/0,132	10,2/10,1
0,136/0,132			0,128/0,135	9,8/10,3
			0,133/0,134	10,1/10,2
0,134/0,132			0,137	10,4
			0,135/0,131	10,3/10,0
			0,134/0,130	10,2/9,9
			0,133/0,135	10,1/10,3

Le calcul de l'erreur quadratique moyenne, sur la série de résultats du tableau de reproductibilité, donne la précision des dosages spectrophotométriques du tungstène chromatographié, dans les conditions du partage ou les conditions de l'expérience B.

Sur 15 expériences de dosage de $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène *seul chromatographié* dans les conditions du partage, la précision obtenue est de l'ordre de $\pm 3\%$, tandis que sur 19 expériences de dosage de $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène *séparé d'un mélange par chromatographie*, la précision se chiffre à $\pm 2\%$.

Reproductibilité du dosage spectrophotométrique du tungstène chromatographié.

(Beckman — $\lambda = 630\text{ m}\mu$ — Fente = $0,035\text{ mm}$ — Cuvettes = 1 cm.)

Chromatographie de l'expérience B, référence II.

Référence I 10 μg tungstène déposé et élué	10 μg tungstène seul chromato- graphié et élué		10 μg tungstène séparé par chro- matographie et élué	
U. D. O.	U. D. O.	μg tungstène	U. D. O.	μg tungstène
0,132/0,134	0,126/0,124	10,2/10,1	0,114/0,114	9,5/9,5
0,133	0,122	9,9	0,113	9,2
0,138/0,130	0,125/0,121	10,1/9,8	0,123/0,118	10,0/9,6
0,135	0,124	10,1	0,113	9,2
0,136/0,134	0,126/0,126	10,2/10,2	0,123/0,120	10,0/9,8
0,133	0,126	10,2	0,121	9,8
0,138/0,136	0,120/0,118	9,8/9,6	0,111/0,116	9,1/9,4
0,135	0,119	9,7	0,115	9,4
0,136/0,132	0,124/0,124	10,1/10,1	0,115/0,109	9,4/8,9
0,136	0,118	9,6	0,109	8,9
0,134/0,133	0,128/0,126	10,4/10,2	0,112/0,111	9,1/9,1
0,134	0,126	10,2	0,108	8,1
0,136/0,134	0,127/0,124	10,3/10,3	0,119/0,112	9,7/9,1
0,134	0,128	10,4	0,114	9,3
0,137/0,138	0,125/0,128	10,1/10,4	0,118/0,117	9,6/9,5
0,136	0,123	10,0	0,116	9,4
0,134/0,133	0,127/0,122	10,3/9,9	0,117/0,112	9,5/9,1
0,137	0,125	9,4	0,116	9,4
0,135/0,133	0,122/0,124	9,9/10,0	0,116/0,114	9,4/9,3
0,134	0,124	10,0	0,115	9,4
0,135/0,134	0,126/0,125	10,2/10,1	0,123/0,121	10,0/9,8
0,132	0,124	10,0	0,118	9,6
0,133/0,131	0,122/0,120	9,9/9,8	0,124/0,123	10,0/10,0
0,135	0,120	9,8	0,125	10,1
0,134/0,131	0,124/0,125	10,0/10,1	0,120/0,117	9,8/9,5
0,133	0,120	9,8	0,119	9,7
0,137/0,131	0,123/0,118	10,0/9,6	0,110/0,117	9,0/9,5
0,135/0,134	0,119/0,118	9,7/9,6	0,118/0,118	9,6/9,6
0,134	0,127	10,3	0,121	9,8

Le calcul de l'erreur quadratique moyenne, sur 44 expériences menées dans les conditions chromatographiques de l'expérience B donne pour

le dosage de $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène *seul chromatographié*, une précision de $\pm 2,5\%$, et pour le dosage de $10\text{ }\mu\text{g}$ de tungstène *séparé d'un mélange par chromatographie*, une précision de $\pm 4\%$. Ces chiffres sont très acceptables, étant donné le fait qu'une partie du tungstène est dispersé dans le papier et l'échelle à laquelle nous travaillons.

L'ordre de grandeur de la précision obtenue rend compte de la qualité et de la fidélité du procédé, ainsi que de sa mise au point.

Nous pouvons donc résumer la précision obtenue dans le dosage spectrophotométrique du tungstène chromatographié, de la façon suivante:

Précision obtenue dans les dosages du tungstène
(erreur quadratique moyenne, exprimée en %).

Chromatographie de partage		Chromatographie (expérience B)	
Tungstène seul chromatographié et élué	Tungstène séparé par chromatographie et élué	Tungstène seul chromatographié et élué	Tungstène séparé par chromatographie et élué
$\pm 3\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2,5\%$	$\pm 4\%$

Conclusions et résumé.

On a envisagé la séparation chromatographique et le dosage du tungstène dans les cas où il se trouve seul en solution ou accompagné du chrome, du vanadium, du molybdène et du fer.

Deux types différents d'expériences chromatographiques ont été étudiées: expérience de partage et expérience selon les conditions B.

Pour obtenir un dosage précis du tungstène et l'absence de toute interférence, ce sont les conditions chromatographiques de partage qu'il faut adopter. La reproductibilité du dosage du tungstène, dans ce cas, est de l'ordre de ± 2 à 3% , pour $10\text{ }\mu\text{g}$ d'élément séparé.

Dans les conditions de l'expérience B, la reproductibilité du dosage du tungstène séparé peut être aussi bonne (± 3 à 4%), si l'on se sert des références conventionnelles et des diagrammes correspondants tels que nous les préconisons. Autrement, les taches dosées à la manière habituelle révèlent un déficit de 14% , par rapport au tungstène déposé.

Dans cette étude, les facteurs d'interférence jouent un rôle prédominant, tant du point de vue qualitatif que quantitatif.

C'est la première fois qu'il nous arrive de doser des taches individuelles d'éléments chromatographiés, restés au dépôt, dont une partie a été dispersée dans le papier au cours du développement.

Le chromatogramme obtenu dans les conditions de partage est beaucoup moins beau, puisqu'il ne donne lieu qu'à la migration du fer et du molybdène, mais c'est celui qui est à préconiser pour conduire à un dosage parfait du tungstène.

Dans les deux cas de chromatographie, le fer en excès est séparé du tungstène, au cours du développement.

Zusammenfassung.

Die chromatographische Trennung und Bestimmung von Wolfram in reinen Lösungen und in Gegenwart von Chrom, Vanadium, Molybdän und Eisen wurde untersucht. Hierzu wurden zwei verschiedene chromatographische Verfahren angewendet: die übliche Verteilung und eine Methode unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel zur Sättigung, zur Entwicklung und als Zusatzmittel. Um eine genaue und störungsfreie Wolframbestimmung auszuführen, muß man die übliche Verteilungschromatographie anwenden. In diesem Falle ist die Reproduzierbarkeit der Wolframbestimmung in der Größenordnung von ± 2 bis 3% für $10\text{ }\mu\text{g}$ des abgetrennten Elements. Bei Anwendung der zweiten Methode kann die Reproduzierbarkeit ebenfalls gut sein (± 3 bis 4%), wenn man sich eines geeigneten Standards und entsprechender, von uns empfohlener Diagramme bedient. Andernfalls ergeben die nach der üblichen Art bestimmten Chromatogrammflecken ein Defizit von 14% gegenüber dem angewandten Wolfram. Störungsfaktoren spielen hier eine vorherrschende Rolle, sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht. Erstmalig hatten wir in diesem Falle an der Auftragstelle verbliebene Flecken eines Elementes zu bestimmen, von dem ein Teil während der Entwicklung sich auf dem Papier verteilt hatte. Das nach der üblichen Verteilungschromatographie erhaltene Chromatogramm ist zwar viel weniger schön, da nur das Eisen und das Molybdän wandern. Für eine perfekte Wolframbestimmung ist es aber zu empfehlen. Überschüssiges Eisen wird in beiden Fällen durch die chromatographische Entwicklung vom Wolfram abgetrennt.

Summary.

The chromatographic separation and determination of tungsten has been considered in the cases in which it occurs alone in solution or accompanied by chromium, vanadium, molybdenum, and iron. Two different types of chromatographic tests have been studied: usual partition chromatography and tests according to conditions B (different solvents for saturation, development, and contamination). To achieve a precise determination of tungsten and the absence of all interference, the usual partition chromatography must be adopted. The reproducibility of the determination of tungsten in this case is of the order of ± 2 to 3% for $10\text{ }\mu\text{g}$ of the separated element. Under the conditions of the test B, the reproducibility of the determination of separated tungsten may be just as good (± 3 to 4%) if use is made of conventional references and corresponding diagrams such as we recommend. Otherwise, the stains determined in the usual manner yield a deficit of 14% with respect to the deposited tungsten. In this study, the interfering factors play a predominant role from both the quantitative and qualitative points of view. This is the first time that we have been able to accomplish the determination of individual stains of chromatographed elements, remaining on the spot, of which a portion has been dispersed in the paper during the development. The chromatogram obtained under the separating conditions is much less beautiful since it leads to the migration of only the iron and the molybdenum, but it is this which is recommended to produce a perfect determination of tungsten. In the two cases of chromatography, the excess iron is separated from the tungsten during the development.

Bibliographie.

¹ *A. Lacourt, Gh. Sommereyns, A. Stadler-Denis und G. Wantier*, Mikrochem. **40**, 268 (1953).

² *A. Lacourt, Gh. Sommereyns, J. Hoffmann, S. Frank-Frederic und G. Wantier*, *Analyt. Chim. Acta* **8**, 444 (1953); *Ind. chim. Belge* **18**, 1046 (1953).

³ *A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier*, *C. r. acad. sci., Paris* **232**, 2426 (1951).

⁴ *A. Lacourt*, *Ind. chim. Belge* **18**, 687 (1953).

⁵ *A. Lacourt, Gh. Sommereyns und J. Soete*, *Mikrochem.* **38**, 348 (1951).

⁶ *C. F. Bickford, W. S. Jones and J. S. Keene*, *J. Amer. Pharmaceut. Assoc.* **37**, 255 (1948).

Département de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Mise au point de la séparation chromatographique quantitative sur papier pour le cobalt, le cuivre, et le zinc en solution.

Par

A. Lacourt et P. Heyndryckx.

(Reçu le 26 juin 1954.)

L'évaluation quantitative des taches d'éléments chromatographiés fait l'objet des préoccupations principales de ceux qui voient dans la méthode chromatographique une technique automatique d'analyse de grandes possibilités d'avenir.

Le dosage des taches implique que l'entièreté de l'élément contenu dans la prise de départ chromatographiée se trouve dans cette tache. Si celui-ci est accompagné d'éléments qui n'interfèrent pas dans son dosage, ce dernier est possible.

On a déjà beaucoup étudié les facteurs qui sont susceptibles d'agir sur l'allure d'un chromatogramme¹ pour obtenir des taches individuelles, mais peu d'auteurs ont eu à leur disposition une méthode de dosage assez fine pour suivre quantitativement l'évolution de l'analyse chromatographique en fonction des modifications des conditions de travail. Lorsqu'il s'agit de traces à doser et à séparer, l'aspect des chromatogrammes peut être très encourageant alors que l'examen quantitatif des taches déçoit. Nous renverrons à ce sujet au travail sur l'effet des contaminations déjà publié².

On y voit que les éléments n'obéissent pas tous de la même façon, aux changements dans les conditions chromatographiques et qu'il faut précisément s'appuyer sur ces dispositions différentes des éléments pour obtenir des vitesses de migration différentes et, par conséquent, des séparations chromatographiques dans de bonnes conditions. Comme la connaissance de ces conditions ne repose que sur la recherche expérimentale, celles-ci sont lentes à apparaître.

Des auteurs ont trouvé plus pratique d'imaginer une technique quantitative dans laquelle par l'application d'un nombre limité d'essais³,

chaque élément à doser resterait en une tache bien ramassée au dépôt. Il y a évidemment beaucoup moins de chances de dispersion de l'élément, si celui-ci est maintenu au dépôt. Mais encore faut-il que par l'application des solvants de développement, l'on se débarrasse *complètement* des autres éléments, tout au moins de ceux qui interfèrent dans le dosage.

L'exemple de la chromatographie du tungstène est pleine d'enseignements: lorsque cet élément est développé par certains solvants⁴ il migre au même niveau que le vanadium et le chrome, mais la tache qu'il forme contient l'entièreté du tungstène déposé.

Lorsque d'autres conditions chromatographiques lui sont appliquées, cet élément semble ne plus migrer, mais le dosage de la tache révèle que 14% du tungstène déposé sont dispersés dans la partie de papier ne participant pas au dosage. Ces préambules mettent en évidence la nécessité de préciser toutes les conditions du travail pour permettre de passer à la mesure quantitative des taches. Plus la méthode de dosage sera fine et mieux apparaîtront les imperfections des conditions de séparation chromatographiques.

A la demande d'un centre de Recherche Néerlandais, nous avons repris l'étude de la chromatographie du cobalt, séparé cette fois du cuivre et du zinc. Dans notre recherche antérieure, les solvants employés⁵ faisaient migrer le cobalt. Ici il s'agissait de le tenir au dépôt et de doser des fractions de microgrammes. Deux groupes différents de solvants ont été expérimentés qualitativement, donnant une séparation très nette des trois éléments en question:

1° en employant comme saturant et comme développant la méthyl-éthylcétone;

2° en employant comme saturant et comme développant le mélange: éthanol (50 ml) + propanol (25 ml) + HCl conc. (15 ml) + acide acétique (10 ml).

Dans le premier cas la séparation dure 45 minutes, dans le second, 180 minutes. Autant la séparation est belle et reproductible lorsque l'on travaille avec du matériel humide (papier, solvants, prises) autant elle est inutilisable lorsque le matériel est séché, précisant une fois de plus les exigences particulières de ces éléments.

Valeurs A/C, B/C pour les trois éléments chromatographiés.

		Co	Cu	Zn
1° Solvant	{ 1er jour	0,00/0,24	0,42/0,55	0,69/0,90
	{ 2e jour	0,00/0,20	0,44/0,53	0,56/0,91
2° Solvant	{ 1er jour	0,14/0,37	0,41/0,60	0,71/1,00
	{ 2e jour	0,17/0,33	0,41/0,59	0,81/0,90

Mise au point des conditions chromatographiques quantitatives sur papier des éléments Cobalt—Cuivre—Zinc.

Toutes les expériences décrites ici sont relatives à l'emploi du premier solvant la méthyléthylcétone servant de développant (20 ml) et de saturant (100 ml) dans des cuves ($38 \times 26 \times 26$ cm) pour le développement descendant de 8 bandelettes mesurant 30×1 cm et portant une prise déposée à 4 cm du bord supérieur (local thermostatisé à 20°C).

La saturation est assurée pendant 24 heures, la durée du développement est de 45 minutes. Les premiers chromatogrammes réalisés n'étaient acceptables que le premier jour d'utilisation. La méthyléthylcétone n'était pas distillée et le papier Whatman n° 4 était utilisé sans conditionnement.

Lors du passage de temps sec à temps humide et au cours de révélations des taches par H_2S sec et humide, on a pu se rendre compte que l'humidité influence considérablement l'allure de ces chromatogrammes. On remarque ainsi que pour obtenir en toutes circonstances des taches reproductibles, il fallait étudier de très près toutes les phases de la chromatographie et les modifications des conditions utilisées. Dans cet ordre d'idée nous avons suivi les modifications aux solvants, papier, au volume des prises et aux concentrations des solutions.

Modifications apportées aux solvants.

Au début, aucune différence n'était apportée aux solvants, saturant et développant. L'expérience a montré qu'ils doivent être conditionnés et il a fallu passer par plusieurs étapes, pour trouver leur conditionnement adéquat et établir le classement ci-dessous.

Les abréviations employées dans le tableau ci-dessous sont les suivantes: S: saturant; C: contaminant; D: développant; M. E. C.: méthyléthylcétone.

On conditionne le papier à 52% d'humidité en le plaçant dans une enceinte contenant du bichromate de sodium en solution saturée.

Les prises sont faites à partir d'un mélange $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} / \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} / \text{ZnCl}_2$, en solution 50% v/v chlorhydrique dosant $10 \mu\text{g}$ par 0,01 ml. Elles sont développées humides.

La clef du classement des expériences est la suivante:

S = D pas de contaminant — expériences numérotées de 1 à 4;

S $\neq$ D pas de contaminant — expériences numérotées de 5 à 7;

S = D avec contaminant — expérience numérotée 8;

S $\neq$ D avec contaminant — expériences numérotées de 9 à 14.

Tableau I. Modifications apportées aux solvants chromatographiques.

N° des Expériences	Saturant (100 ml)	Développant (20 ml)
1	S = D M. E. C. non distillée	
2	S = D M. E. C. distillée	
3	S = D M. E. C. distillée	
4	S = D M. E. C. distillée séchée sur SO_4Na_2	
5	S $\neq$ D	
	S: M. E. C. distillée: 100 ml H_2O bidistillée: 15 ml Après décantation, on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour saturer	D: M. E. C. distillée
6	S $\neq$ D	
	S: M. E. C. distillée: 100 ml H_2O bidistillée: 15 ml Après décantation on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour saturer	D: M. E. C. distillée: 30 ml H_2O bidistillée: 5 ml Après décantation on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour développer
7	S $\neq$ D	
	S: M. E. C. distillée: 100 ml H_2O bidistillée: 15 ml Après décantation on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour saturer	D: M. E. C. distillée enfermée dans une cuve saturée par de l'eau saturée par la M. E. C.
8	S = D M. E. C. distillée	
9	S $\neq$ D	
	S: M. E. C. distillée séchée sur SO_4Na_2	D: M. E. C. distillée
10	S $\neq$ D	
	S: M. E. C. distillée	D: M. E. C. distillée, placée dans la cuve pendant la saturation en présence du contaminant

(Continuation du tableau.)

N° des Expériences	Saturant (100 ml)	Développant (20 ml)
11	S ≠ D	
	S: M. E. C. distillée: 100 ml H ₂ O bidistillée: 15 ml Après décantation, on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour saturer	D: M. E. C. distillée: 30 ml H ₂ O bidistillée: 5 ml Après décantation on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour développer
12	S ≠ D	
	S: M. E. C. distillée: 100 ml H ₂ O bidistillée: 15 ml Après décantation on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour saturer	D: M. E. C. distillée: 30 ml H ₂ O bidistillée: 5 ml Après décantation on prélève la couche <i>organique</i> de ce mélange pour développer
13	S ≠ D	
	S: M. E. C. distillée	D: M. E. C. distillée placée dans la cuve pendant la saturation
14	Conditions définitives. S ≠ D	
	S: M. E. C. distillée	D: M. E. C. distillée placée dans la cuve pendant la saturation

Tableau II. Influence des conditions des solvants, du papier, et du contaminant sur les dimensions des taches.

Le numérotage des expériences correspond à celui que nous avons employé dans le tableau I concernant les solvants.

N° des Expériences	Dimensions des taches Co Cu Zn	Remarques
1	A/C B/C 0,00/0,24—0,42/0,55—0,69/0,90 0,00/0,20—0,44/0,53—0,56/0,91	Papier non conditionné Pas de C.
2	0,00/0,28—0,35/0,66—0,68/0,99	Papier non conditionné Pas de C.
3	98/108—118/150—260/275 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité Pas de C.
4	Dispersion dans toute la bandelette	Papier non conditionné Pas de C.
5	35/90—130/170—180/225 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité Pas de C.

(Continuation du tableau.)

N° des Expériences	Dimensions des taches Co Cu Zn	Remarques
6	36/76—148/168—222/280 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité Pas de C.
7	(Co + Cu) Zn 36/163 180/202 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité Pas de C.
8	35/75—135/160—230/260 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: H ₂ O: 3 vol. M. E. C.: 1 vol.
9	38/79—80/140—163/185 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: H ₂ O: 3 vol. M. E. C.: 1 vol.
10	32/77—117/155—175/215 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: H ₂ O: 3 vol. M. E. C.: 1 vol.
11	(Co + Cu) Zn 34/150 162/177 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: H ₂ O saturée de M. E. C. On introduit 20 ml de ce mélange au moment de la saturation
12	(Co + Cu) Zn 33/122 148/157 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: H ₂ O saturée de M. E. C. distillée. On introduit 20 ml de la couche aqueuse de ce mé- lange au moment de la saturation
13	37/92—130/145—235/270 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: M. E. C.: 30 ml H ₂ O bidistillée: 5 ml On introduit la couche orga- nique de ce mélange après un jour de saturation
14	Condition définitives.	
	40/100—131/150—220/260 mm 38/85—138/157—212/251 mm Pas de front liquide	Papier conditionné à 52% d'humidité C: M. E. C. distillée: 30 ml H ₂ O: bidistillée: 5 ml On introduit la couche orga- nique de ce mélange au moment de la saturation

Modifications apportées au papier.

L'ordre des expériences relatées ici est basé sur *le conditionnement du papier* d'une part (dans l'ordre — du non conditionnement, au taux maximum d'humidité) — et d'autre part (dans l'ordre — 100% d'humidité à l'absence de contaminant), sur la *nature du contaminant*.

On conditionne le *papier à 32% d'humidité* en le plaçant pendant au moins 15 heures dans une enceinte renfermant une solution sursaturée de chlorure de calcium (CaCl_2 , 6 H_2O).

Le *papier à 52% d'humidité* est obtenu en le conditionnant dans une enceinte renfermant une solution sursaturée de bichromate de sodium ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$).

Le *papier à 76% d'humidité* est réalisé en le plaçant dans une enceinte renfermant une solution sursaturée d'acide oxalique ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, 2 H_2O).

Manière de conditionner le papier et de faire les prises.

Nous avons eu l'occasion de remarquer qu'il n'est pas indifférent de faire la prise sur l'une ou l'autre des faces de ce papier conditionné.

Les bandelettes sont placées dans une boîte de Pétri et la face du papier destinée à recevoir la prise doit être celle qui, lors du conditionnement, est orientée vers l'extérieur de la boîte de Pétri.

Lorsque la prise à chromatographier est déposée sur la face opposée du papier, la tache est allongée. La séparation est encore nette et la photométrie en est encore possible.

La prise est déposée à la burette horizontale automatique au centre d'un carré de 1 cm dessiné à 4 cm du bord supérieur de la bandelette de papier.

La bandelette est immédiatement développée.

Les abréviations employées dans le tableau suivant sont: S: saturant, D: développant, C: contaminant, M. E. C.: méthyléthylcétone, P: papier Whatman n° 4.

Les prises se font à partir d'un mélange CoCl_2 , 6 H_2O / CuCl_2 , 2 H_2O / ZnCl_2 en solution dans l'acide chlorhydrique (1:1). La concentration de ces solutions pour les expériences décrites ci-dessous est de 10 μg au 0,01 ml.

Modifications apportées aux volumes des prises.

Les expériences qui suivent ont été réalisées dans les conditions suivantes:

Saturant: Méthyléthylcétone fraîchement distillée (100 ml).

Développant: Méthyléthylcétone fraîchement distillée, placée dans la cuve pendant la saturation (60 ml).

Tableau III. Influence du conditionnement du papier sur la séparation chromatographique et les dimensions des taches.

Conditionnement du papier	Saturant Mesures des taches en mm Co Cu Zn	Développant	Contaminant
P: non conditionné	S = D M. E. C. distillée 1° jour d'utilisation de la cuve 40/70—72/135—150/180 2° jour d'utilisation de la cuve 35/65—72/132—145/175		C: 100 ml H ₂ O bidistillée
P: dans un cylindre contenant de l'ouate cellulosique imprégnée d'H ₂ O bidistillée Durée: 12 à 15 H	S = D M. E. C. distillée 1° jour d'utilisation de la cuve 35/86—85/137—170/182 2° jour d'utilisation de la cuve 39/78—90/152—157/205 Taches non reproductibles		C: 100 ml H ₂ O bidistillée
P: conditionné à 52%	S = D M. E. C. distillée Taches non mesurables		C: 100 ml H ₂ O bidistillée
P: conditionné à 32%	S ≠ D S: M. E. C. distillée: 100 ml H ₂ O bidistillée: 15 ml S: couche <i>organique</i> de ce mélange Taches non mesurables pour 10 µg Taches mesurables pour 5 µg 40/68—85/117—155/169	D: M. E. C. distillée dans une atmo- sphère saturée (d'eau saturée de M. E. C.) Taches non mesurables pour 10 µg Taches mesurables pour 5 µg 40/68—85/117—155/169	C: 20 ml H ₂ O saturée de M. E. C.
P: conditionné à 52%	S ≠ D S: M. E. C. distillée: 100 ml H ₂ O bidistillée: 15 ml S: couche <i>organique</i> de ce mélange Taches mesurables pour 10 µg 38/74 86/150 153/187 Taches mesurables pour 5 µg 40/65 87/121 140/159	D: M. E. C. distillée dans une atmo- sphère saturée (d'eau saturée de M. E. C.)	C: 20 ml H ₂ O saturée de M. E. C.

(Continuation du tableau.)

Conditionnement du papier	Saturant	Developpant	Contaminant
	Mesures des taches en mm Co Cu Zn		
P: conditionné à 76%	S ≠ D S: M. E. C. distillée: 100 ml — H₂O bidistillée: 15 ml On emploie la couche <i>organique</i> de ce mélange comme S D: M. E. C. distillée placée dans une atmosphère saturée (H₂O) saturée de M. E. C.) Taches non mesurables		C: 20 ml H ₂ O saturée de M. E. C.
P: conditionné à 52%	S ≠ D S: M. E. C. distillée: 100 ml 1° jour d'utilisation de la cuve 35/75—135/160—230/260 D: M. E. C. distillée placée dans la cuve pendant la saturation		C: H ₂ O/M. E. C. 3:1 vol. On emploie la couche <i>aqueuse</i> de ce mélange
P: conditionné à 76%	S ≠ D S: M. E. C. distillée: 100 ml 2° jour d'utilisation de la cuve 35/80—95/160—170/190 Les dimensions des taches de Zn diminuent D: M. E. C. distillée placée dans la cuve pendant la saturation		C: H ₂ O/M. E. C. 3:1 vol. On emploie la couche <i>aqueuse</i> de ce mélange
P: non conditionné	S = D M. E. C. distillée Taches non mesurables		Pas de C.
P: conditionné à 52%	S = D M. E. C. distillée: 100 ml 1° jour d'utilisation de la cuve 30/108—118/150—260/275		Pas de C.
P: conditionné à 76%	S = D M. E. C. distillée 1° jour d'utilisation de la cuve 30/85—120/132—140/180 2° jour d'utilisation de la cuve 35/103—125/150—165/200		Pas de C.

(Continuation du tableau.)

Conditionnement du papier	Saturant Mesures des taches en mm	Developpant Zn	Contaminant
	Co	Cu	
P: conditionné à 52%	S $\neq$ D S: D: M. E. C. distillée: M. E. C. distillée: 100 ml 30 ml H ₂ O bidistillée: H ₂ O bidistillée: 15 ml 5 ml 1° jour d'utilisation de la cuve 36/76—148/168—222/280		Pas de C.
P: conditionné à 76%	S $\neq$ D S: D: M. E. C. distillée: M. E. C. distillée: 100 ml 30 ml H ₂ O bidistillée: H ₂ O bidistillée: 15 ml 5 ml 2° jour d'utilisation de la cuve 36/78—116/156—170/215 Les dimensions des taches de Zn diminuent		Pas de C.
P: conditionné à 52%	Conditions définitives. S $\neq$ D S: D: M. E. C. distillée: M. E. C. distillée: 100 ml (60 ml) placée dans la cuve pen- dant la saturation*		C: M. E. C. distillée: 30 ml H ₂ O bidistillée: 5 ml On introduit la couche <i>organique</i> de ce mélange au moment de la saturation

* On consomme 20 ml, de développant par expérience, mais ce qui reste des 60 ml est retiré de la cuve pendant le développement et y est remplacé immédiatement après.

Contaminant: Méthyléthylcétone distillée: 30 ml. H₂O bidistillée: 5 ml.

On introduit la couche *organique* de ce mélange au moment de la saturation de la cuve.

Papier: Conditionné à 52% d'humidité — Whatman n° 4.

Développement: 45 minutes, descendant.

Présaturation: 24 heures.

Tableau IV. Influence du volume des prises sur les dimensions des taches.

A. Concentration de la solution: 10 $\mu\text{g}/0,01 \text{ ml}$.

Largeur de bandelettes et forme (long: 30 cm)	conc. en μg	Volume prise en ml	Nombre total de μg déposés	Dimensions des taches en mm		
				Co	Cu	Zn
1 cm rectangulaire	1 $\times$ 10	0,01	10	38/76	141/153	264/270
	2 $\times$ 10	0,02	20	34/120	204/212	220/266
	3 $\times$ 10*	0,03	30	30/124	200/217	218/260
2 cm rectangulaire	2 $\times$ 10	0,02	20	38/83	135/172	235/278
	3 $\times$ 10	0,03	30	35/120	180/198	234/275
1 cm — biseau 0,5 cm	1 $\times$ 10	0,01	10	37/92	133/159	280/294
	2 $\times$ 10	0,02	20	35/105	190/205	215/260
	3 $\times$ 10	0,03	30	32/120	indéterminé	
2 cm — biseau 1 cm	2 $\times$ 10	0,02	20	38/100	135/153	274/291
	3 $\times$ 10	0,03	30	36/103	180/230	272/295
	4 $\times$ 10	0,04	40	28/113	120/195	210/270
	5 $\times$ 10	0,05	50	30/103	107/193	200/225
3 cm — biseau 1 cm	3 $\times$ 10	0,03	30	35/110	137/180	232/282
	4 $\times$ 10	0,04	40	30/114	150/180	215/265
	5 $\times$ 10	0,05	50	25/119	180/259	230/250
4 cm — biseau 1 cm	4 $\times$ 10	0,04	40	38/85	140/170	230/275
	5 $\times$ 10	0,05	50	38/105	130/175	200/265
	6 $\times$ 10	0,06	60	35/120	125/185	215/265

B. Concentration de la solution: 1 $\mu\text{g}/0,01 \text{ ml}$.

1 cm — biseau 0,5 cm	1 $\times$ 1	0,01	1	37/97	137/157	192/222
	2 $\times$ 1	0,02	2	37/107	185/195	190/220
	3 $\times$ 1	0,03	3	36/103	227/237	266/284
	4 $\times$ 1	0,04	4	36/97	220/237	262/285
2 cm — biseau 1 cm	2 $\times$ 1	0,02	2	35/100	140/158	230/248
	3 $\times$ 1	0,03	3	35/105	157/178	252/287
	4 $\times$ 1	0,04	4	30/92	100/190	200/239
3 cm — biseau 1 cm	3 $\times$ 1	0,03	3	35/105	152/175	210/245
	4 $\times$ 1	0,04	4	35/87	165/180	213/249
	5 $\times$ 1	0,05	5	33/112	183/192	228/254
	6 $\times$ 1	0,06	6	30/110	200/225	235/265

* Au delà des volumes renseignés ici, absence de séparation.

Modifications apportées aux concentrations des solutions.

Les conditions d'expériences sont les suivantes:

Saturant: Méthyléthylcétone fraîchement distillée (100 ml).

Développant: Méthyléthylcétone fraîchement distillée, placée dans la cuve pendant la saturation (60 ml).

Contaminant: Méthyléthylcétone distillée: 30 ml. H₂O bidistillée: 5 ml.

On introduit la couche *organique* de ce mélange au moment de la saturation de la cuve.

Papier: Conditionné à 52% d'humidité.

Développement: 45 minutes.

Présaturation: 24 heures.

Influence des variations de concentration des solutions sur les dimensions des taches.

Forme des bandelettes: rectangulaire.

Largeur: 1 cm.

Longueur: 30 cm.

Tableau V.

Concentration en μg	Volume en ml	Dimensions des taches en mm			Age de la cuve jours
		Co	Cu	Zn	
10	0,01	40/100	131/150	220/260	1°
		38/76	141/153	264/270	1°
7	0,007	37/76	122/136	190/240	2°
5	0,005	40/75	106/117	176/226	2°
		40/75	104/112	190/229	2°
3	0,003	40/72	88/110	190/239	1°
1	0,01	40/88	140/158	202/235	1°
0,80	0,008	40/78	130/145	192/230	1°
0,60	0,006	40/84	122/132	196/238	2°
0,50	0,005	37/75	97/116	175/210	1°
0,40	0,004	38/70	95/105	180/197	1°
		36/75	122/132	190/225	3°
0,30	0,003	37/66	95/105	183/200	1°
		39/79	116/130	180/213	1°
		38/62	97/103	152/177	2°
0,20	0,004	38/69	102/114	190/225	1°
0,10	0,002	36/66	91/98	185/223	1°

Etablissement des conditions standard de séparation chromatographique.
Cobalt — Cuivre — Zinc.

1° *Mise en solution*: Les solutions employées au cours des essais de séparation de dosage, et de titrage sont préparées avec une solution de base 50% v/v chlorhydrique.

Les solutions de concentrations inférieures à $10\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$ sont obtenues par dilution des solutions contenant $10\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$ des divers éléments seuls ou en mélanges.

Tableau VI.

Co	Cu	Zn	Mélange Co — Cu — Zn
a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $10\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$	c) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $10\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$	f) ZnCl_2 $10\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$	g) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ZnCl_2 $10\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$ de chacun des 3 éléments
b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$	d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $1\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$		k) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ZnCl_2 $1\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$ de chacun des 3 éléments
	e) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,5\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$		f) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ZnCl_2 $0,5\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$ de chacun des 3 éléments

2° *Dimensions des cuves à chromatographier*. Les expériences ont été effectuées dans des cuves de $(38 \times 26 \times 26)\text{ cm}$.

3° *Forme, dimensions et nombre des bandelettes*. Au cours des diverses expériences, la forme, les dimensions et le nombre de bandelettes présentes dans la cuve à chromatographier ont varié.

Dans les conditions standard adoptées définitivement nous développons en même temps 8 bandelettes de $1 \times 30\text{ cm}$ par expérience.

Lorsque les dimensions du papier changent, on veille à maintenir constante sa quantité présente dans la cuve, pour éviter les perturbations susceptibles de surgir du fait que la teneur totale en eau du papier aurait changé.

S'il s'agit de bandelettes de $2 \times 30\text{ cm}$, nous en plaçons 4 par expérience; pour les bandelettes de $3 \times 30\text{ cm}$, nous en plaçons 2 et, en supplément, 2 bandelettes de $1 \times 30\text{ cm}$.

Lorsque nous avons employé des bandelettes de 4×30 cm, nous en avons développé 2 par expérience.

En ce qui concerne leur *forme* nous avons remarqué au cours des diverses étapes effectuées, que celles qui sont taillées en biseau permettent une séparation beaucoup plus poussée que les bandelettes rectangulaires (cf tableau IV).

Le biseau s'obtient, dans la pratique, en commençant à amenuiser la largeur des bandelettes rectangulaires, quelque soit leur longueur, à partir de 3 cm sous le dépôt, jusqu'à atteindre 0,5 cm au bout de la bandelette pour celles de 1×30 cm et 1 cm pour toutes les bandelettes plus larges.

Le bas de la bandelette est taillé en pointe sur une longueur de 0,5 cm.

Dans toutes les expériences décrites, les prises se font à 4 cm du bord supérieur de la bandelette et sur une surface de 1 cm^2 .

4° *Préparation des cuves et des solvants (saturant — développant — contaminant)*. Toutes les expériences sont effectuées dans les cuves à chromatographier dont les dimensions ont été données dans l'alinéa 2.

Les godets servant au développement des chromatogrammes sont placés sur une plaque de verre supportée par un cylindre également en verre.

Le développement est descendant.

1° *Le saturant* est de la méthyléthylcétone fraîchement distillée. On en prend 100 ml répartis dans 5 godets de 5 cm de diamètre, et de 2,5 cm de hauteur: 4 godets sont placés symétriquement aux 4 coins de la cuve, le 5° se trouve sur la plaque de verre supportant les nacelles contenant le développant: il contient de plus un morceau d'ouate cellulosique qui augmente la surface d'évaporation du saturant.

2° *Le développant* est également de la méthyléthylcétone fraîchement distillée. On en place 60 ml dans la cuve au moment de sa saturation. Il est retiré de la cuve pendant les 45 minutes de développement et replacé dès le moment où les bandelettes ont été retirées. On en prélève 20 ml au début de chaque expérience de développement. Trois séries d'expériences sont permises avec la même cuve dans ces conditions opératoires.

Après le 1° et le 2° développement, on réintroduit chaque fois la quantité restante du développant pendant la resaturation de la cuve.

3° *Le contaminant* est préparé à partir de 30 ml de méthyléthylcétone fraîchement distillée, mise en contact avec 5 ml d' H_2O bidistillée.

Après agitation, on décante la couche organique et on la répartit en 6 godets de 1,5 cm de diamètre et 2,5 cm de haut. On fait alterner 4 de ces godets avec ceux contenant le saturant et se trouvant au fond de la cuve. Les 2 autres godets de contaminant sont disposés de part et d'autre du 5° godet de saturant au niveau des nacelles de développement.

5° *Présaturation de la cuve.* Préparée comme il vient d'être dit, elle est de 24 heures.

6° *Développement:* Il dure 45 minutes et est descendant.

7° *Traitement après développement:*

1° *Séchage des bandelettes:* Les bandelettes chromatographiées sont placées pendant 10 à 15 minutes sous la lampe Infra Rouge (35 à 38° C) pour chasser le solvant. Elles sont prêtes à être dosées ou titrées.

Pour localiser les taches chromatographiées, on révèle une bandelette.

2° *Révélation des bandelettes chromatographiées:*

A. Le *cobalt*, le *cuivre* et le *zinc* se révèlent *tous trois* à l'oxine acétique (solution contenant 1 g d'oxine — 96 g d'H₂O — 24 g d'acide acétique glacial et 12 g d'acétate de sodium (C₂O₄Na₂ · 2 H₂O)).

Le *cobalt* et le *cuivre* donnent des taches jaunes avec ce révélateur, tandis que pour le *zinc* les taches sont fluorescentes à la lumière ultra violette.

La vaporisation se fait sur une face de la bandelette: celle sur laquelle on a fait la prise avant la chromatographie.

B. Le *cobalt* a encore été révélé à l' α -nitroso- β -naphthol en solution acétonique (0,05 g dans 50 ml d'acétone).

Cette révélation a été employée pour effectuer la photométrie de cet élément. Les détails sont les suivants:

1° On vaporise la bandelette chromatographiée sur *les 2 faces* avec de l'acétone.

2° Immédiatement après et le plus rapidement possible on vaporise avec le réactif *sur les 2 faces*.

On sèche à l'Infra Rouge et on photomètre après 30 minutes. La tache obtenue par action de l' α -nitroso- β -naphthol sur le *cobalt* est rouge brique. On arrive à photométrer du *cobalt* entre 10 μ g et 0,4 μ g.

Le *cobalt* a encore été révélé d'une 3° manière par H₂S sec-NH₃ sec.

Nous avons abandonné cette méthode de révélation parce qu'elle était beaucoup moins rapide que celle à l' α -nitroso- β -naphthol acétonique, mais elle donne cependant de bons résultats en ce qui concerne la photométrie du cobalt.

Après séchage des bandelettes chromatographiées, on les place dans un cylindre contenant de l'ammoniaque sec obtenu au départ d'une solution concentrée d'ammoniaque que l'on sèche sur des pastilles de potasse. Après séjour des bandelettes pendant 10 minutes dans ce cylindre; on les transporte rapidement dans un autre alimenté par un courant d'H₂S séché sur CaCl₂.

On les laisse également 10 minutes.

C. Le *cuivre* peut également être révélé par l'acide rubéanique (thioxamide) en solution acétonique (0,50 g% dans l'acétone).

Cette révélation a permis d'entreprendre la photométrie des taches de *cuivre* entre $10\text{ }\mu\text{g}$ et $0,5\text{ }\mu\text{g}$. Elle se fait de la façon suivante:

1° On vaporise la bandelette chromatographiée sur les 2 faces avec de l'acétone.

2° Immédiatement après, on la vaporise avec le réactif sur *une face*: celle où s'est effectué la prise. La tache obtenue par action de l'acide rubéanique sur le cuivre est brune.

On sèche et on photomètre au bout de 15 minutes.

Ce réactif, moins concentré (0,25 g%) permet de faire une photométrie de taches de cuivre entre 0,5 et $0,3\text{ }\mu\text{g}$. Lorsqu'il est employé en présence d'ammoniaque, il permet la photométrie pour des concentrations allant de 0,4 à $0,1\text{ }\mu\text{g}$.

Tableau VII. Reproductibilité qualitative des chromatogrammes développés suivant les conditions standard.

Conc. des solutions (de Co/Cu/Zn mélangés) en $\mu\text{g}/0,01\text{ ml}$	Mesures des taches en mm			Utilisation de la cuve jour
	Co	Cu	Zn	
10	37/80	137/156	215/258	1°
	40/100	131/150	220/260	1°
	38/72	142/154	226/262	2°
7	38/85	125/141	195/243	1°
	37/76	122/136	190/240	2°
	38/82	115/142	201/250	2°
5	40/75	106/117	176/226	2°
	38/76	104/113	180/228	2°
3	40/72	88/110	190/239	1°
	37/70	92/106	182/232	3°
0,6	38/65	115/123	185/230	1°
	40/84	122/132	196/238	2°
0,5	37/75	97/116	175/210	1°
	35/75	115/122	190/225	2°
0,4	37/77	132/143	188/221	1°
	38/70	95/105	180/197	1°
	35/62	97/104	160/185	2°
	36/75	122/132	190/225	3°
0,3	39/79	116/130	180/213	1°
	37/66	95/105	183/200	1°
	38/62	97/103	152/177	2°
	35/69	105/113	175/215	3°

Le procédé de révélation est alors le suivant:

1° On vaporise la bandelette chromatographiée sur les 2 faces avec de l'acétone.

2° Aussi rapidement que possible, on vaporise la bandelette avec l'acide rubéanique en solution acétonique (0,25 g%).

3° On sèche la bandelette sous la lampe Infra Rouge.

4° On vaporise ensuite à l'acétone ammoniacal (0,1 ml NH_4OH concentré + 10 ml d'acétone) et on sèche. On peut alors photométrer la tache de cuivre.

C'est dans ces conditions standard de développement que l'on a entrepris de contrôle quantitatif des taches de cobalt, de cuivre et de zinc chromatographiés.

Ce contrôle a été fait pour le *cobalt* par absorptiométrie, titrimétrie et photométrie, jusqu'à 0,3 μg , pour le *cuivre* par titrimétrie et photométrie, jusqu'à 0,1 μg , pour le *zinc* par titrimétrie et absorptiométrie.

Les résultats des mises au point de ces dosages feront l'objet de publications ultérieures.

Résumé.

La séparation du cobalt, du cuivre et du zinc par chromatographie sur papier a été étudiée à l'échelle du microgramme. Les *facteurs d'influence* ont été précisés jusqu'à atteindre des *conditions opératoires standard*. Le contrôle quantitatif de la séparation de ces trois éléments chromatographiés dans ces conditions standard, permet de descendre pour le cobalt jusqu'à 0,3 μg et jusqu'à 0,1 μg pour le cuivre.

Alors que visuellement les taches sont à peine visibles, la photométrie permet encore de déceler la présence et de doser ces éléments.

Zusammenfassung.

Die papierchromatographische Trennung von Kobalt, Kupfer und Zink wurde im Mikrogramm-Maßstab untersucht. Die Versuchsbedingungen wurden genau festgelegt und eine Standard-Arbeitsvorschrift angegeben. Die quantitative Überprüfung der unter diesen Bedingungen ausgeführten Trennung der drei Elemente ergab für Kobalt 0,3 μg , für Kupfer 0,1 μg als untere Grenze der anzuwendenden Mengen. Wiewohl die Flecken dann kaum mehr sichtbar sind, ist der Nachweis und die Bestimmung auf photometrischem Wege noch durchführbar.

Summary.

The separation of cobalt, copper, and zinc by chromatography on paper has been studied on the microgram scale. The influencing factors have been stated definitely to obtain standard operating conditions. The quantitative control of the separation of these three chromatographed elements under the standard conditions allows the amount of cobalt to become as low as 0.3 μg and that of copper 0.1 μg . Since the stains are scarcely visible

to the eye, the photometric method makes it possible to detect the presence of these elements and to determine them.

Bibliographie.

- ¹ *F. H. Pollard et J. F. W. McOmie*, Chromatographic Methods. London: Butterworths Sci. Publ. 1953. — *E. et M. Lederer*, Chromatography. Amsterdam: Elsevier. 1953. — *A. Lacourt, G. Sommereyns et Coll.*, Analyst **77**, 945 (1952).
- ² *A. Lacourt, G. Sommereyns et Coll.*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 241.
- ³ *S. Vaeck*, Nature **172**, 213 (1953).
- ⁴ *A. Lacourt et G. Sommereyns*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 605.
- ⁵ *A. Lacourt, J. Gillard et van der Walle*, Nature **166**, 225 (1950).

Contribution from the Chemistry Department of New York University, U. S. A.

Use of Inorganic Fiber Filter Paper in Gravimetric Microanalysis.

By

T. S. Ma*, Irving Kaimowitz*, and A. A. Benedetti-Pichler**.

(Received June 7, 1954.)

Three types of quantitative filtration apparatus are in general use for gravimetric microanalysis¹, namely, the filter-stick, the filter tube and the *Gooch-Monroe-Neubauer* crucible. The filtration medium may consist of a mat made of asbestos fiber, or a built-in porous filter plate made of porcelain, sintered glass or compressed platinum-iridium sponge. The porosity of the filter plate has to be within a narrow range in order to retain all particles of the precipitate while giving a reasonable rate of filtration. Because of the difficulty of obtaining satisfactory filter plates for micro work, it has been a common practice to put a layer of asbestos fiber above the plate, and *Kainz*² has recommended a sand bed below the asbestos pad.

In connection with the use of the ordinary *Gooch* crucible in macro analysis, *Ma* and *Benedetti-Pichler*³ have recently proposed the substitution of glass filter paper disks for the troublesome asbestos mat. Since these disks are simple and easy to use, it is not surprising that they are becoming popular in the analytical laboratory and are readily available from the laboratory supply houses⁴.

Glass filter paper has a softening point at 800° C. Precipitates collected on glass filter paper disks may be heated to temperatures up to 500° C, beyond which the edges of the disk tend to shrink away from the walls of the *Gooch* crucible. This is not a serious matter in macro analysis since the disk is discarded after each determination. On the other hand, shrinkage of the glass filter paper disk on heating would be objectionable when several precipitates are collected on top of one another to save

* Department of Chemistry, New York University, New York 3, N. Y.

** Chemistry Department, Queens College, Flushing, N. Y.

weighings. Furthermore, it is desirable to have filter disks which can stand high temperatures and permit ignition up to 1100°C . In view of the fact that vitreous silica retains its shape up to 1650°C , it seemed advisable to investigate the behaviour of filter paper made of silica fiber. The authors are indebted to the Hurlbut Paper Co., South Lee, Mass., U.S.A. which has supplied them with such paper for this study. It is hoped that at least small quantities of the paper will become generally available.

Filtration Experiments.

The silica fiber paper was tested in various ways for the filtration of silver chloride and barium sulfate. Standard solutions containing pure sodium chloride and sodium sulfate-potassium sulfate mixture, respectively, were prepared in 100-ml volumetric flasks. The concentration of the solution was about 0.3 mg chlorine or sulfur per ml. Two milliliters of the chloride solution were taken for each experiment with the same pipet. One milliliter of the sulfate solution was used for the precipitation of barium sulfate. The directions for the preparation of the filter mats apply also to the glass fiber paper which is somewhat easier to handle since its mechanical characteristics more closely approach those of ordinary filter paper.

A. Chloride Determinations.

1. *With the Filterstick.* The microbeaker and filterstick were prepared as described by Schwarz-Bergkamp⁵. The filterstick was packed with a small roll of paper and water was sucked through until the packing became firm. After washing with 1 : 200 nitric acid, the apparatus was dried at 110°C in the drying tube⁶. The weighed microbeaker was placed on the micro heating stage⁷, kept at 95°C , and the sodium chloride solution was introduced. About 20 mg of silver nitrate was dissolved in a few milliliters of water and the solution was added to the hot sample solution. After 1 to 2 minutes, the microbeaker was removed from the heating stage and put in a dark place to cool for half an hour. The filterstick was attached to the siphon and the microbeaker containing silver chloride was placed under it so that the opening of the filterstick was quite near the bottom of the microbeaker. Suction was applied slightly at first and then more strongly when the filtration slowed down. The precipitate was washed several times with a few milliliters of 1 : 200 nitric acid. The apparatus was again dried and weighed.

2. *With the Micro Gooch Crucible.* The platinum crucible had a diameter of 9 mm at the bottom and 12 mm at the top. It was 14 mm deep and its capacity was 1.5 ml. The bottom had about 20 holes of 0.33 mm diameter. The crucible was provided with a lid and a cap for the bottom.

Three disks of silica fiber paper were cut with the cork borer to fit the bottom of the crucible. The disks were placed on the bottom of the crucible, one at a time, and individually pressed down by means of a glass rod flattened at the end which had no sharp edges that could cut the somewhat brittle silica fibers. The crucible was then fitted into the rubber collar for filtration and the paper disks were washed with water and 1 : 200 nitric acid. After applying cap and lid, the crucible was ignited to red heat for 5 minutes and then allowed to cool for weighing.

Precipitation of silver chloride was carried out in an evaporating dish, and filtration and transfer were accomplished with the aid of a snipe feather with the alternate use of 95% ethanol and 1 : 200 nitric acid. The crucible with the precipitate was dried at 110° C on the micro heating stage⁷.

3. *With the Filter Tube.* The filter tube was provided with a sintered glass plate, above which a silica fiber paper disk was placed. Silver chloride was precipitated in a large test tube and then transferred into the filter tube through the siphon tube of the conventional method for the determination of halogens in organic compounds⁸.

The results are shown in Table I.

Table I. Chloride Determinations.

Method of filtration	AgCl obtained, mg
Filterstick.....	2.520, 2.517, 2.524
Micro <i>Gooch</i> crucible ...	2.513, 2.523, 2.524
Filter tube.....	2.514, 2.520

B. Sulfur Determinations.

1. *With the Filterstick.* The apparatus was prepared as described in section A-1. Barium sulfate was precipitated by adding 5 ml of 1% barium chloride solution to the micro-beaker containing the sulfate solution at 95° C. It was digested at this temperature $\frac{1}{2}$ hour, whereby the solution nearly completely evaporated. A few milliliters of 1 : 200 hydrochloric acid were added and the filtration was carried out as in section A-1. Two sets of drying experiments were performed using the drying tube⁶ and the micro heating stage⁷, respectively. About 1 hour was required when the latter device was employed.

2. *With the (Platinum) Micro Gooch Crucible.* The procedure was similar to that described in section A-2. In one set of experiments, the barium sulfate precipitate was dried on the micro heating stage⁷; in another set, the crucible with the silica paper disks was ignited with and without the precipitate.

3. *With the Porcelain Filter Crucible.* The conventional porcelain microcrucible with porous porcelain bottom was used. Barium sulfate was precipitated in an evaporating dish and the solution filtered in the usual manner as for sulfur determination in organic compounds⁸. The crucible containing the precipitate was ignited.

The results are shown in Table II.

Table II. Sulfate Determinations.

Method of filtration	BaSO ₄ obtained, mg
Filterstick:	
Dried in drying tube	2.170, 2.166, 2.181
Dried on heating stage	2.167, 2.158, 2.164
Micro <i>Gooch</i> crucible:	
Dried at 120° C	2.170, 2.165, 2.176
Ignited	2.165, 2.168, 2.180
Porcelain filter crucible:	
Ignited	2.158, 2.151

Discussion.

The possibility of using silica fiber paper in gravimetric micro analysis is amply demonstrated by the above experiments. It serves well in the filterstick, filter tube, and microcrucible. It may be mentioned that each set of experiments was performed without removal and change of the filter mat, which shows that the silica fiber disks did not suffer any damage during washing, drying or ignition. The efficiency of these disks in the micro *Gooch* crucible is worthy of note since this device is more convenient to handle than the conventional *Neubauer* microcrucible.

The experiments also confirm the finding of *Saschek*⁹ that ignition of the barium sulfate precipitate is not necessary in micro analysis. Whereas glass fiber paper may be used in place of silica fiber paper for halogen and sulfur determinations, the latter is indispensable for gravimetric determinations in which the weighing form is obtained by ignition at high temperature: magnesium pyroarsenate¹⁰, oxides of iron¹¹, cobalt¹² or tin¹³.

The silica fiber filter paper has been regularly used by the students at New York University for more than a year in the micro determination of halogens, sulfur, and alkoxy groups. The students seem to prefer the platinum micro *Gooch* crucible when the volume of solution to be filtered is small. When the volume of solution is relatively large, the filter tube is favored.

Summary.

Filter mats for filtersticks, filter tubes, and *Gooch* crucibles are easily prepared with the use of filter papers made of glass fibers or fibers of vitreous silica. The reliability of such filter mats for the purpose of quantitative micro analysis has been tested with silica fiber paper which is somewhat more difficult to use, but permits high ignition temperatures.

Zusammenfassung.

Filterstäbchen, Filterröhrchen und *Gooch*-Tiegel können in einfacher Weise mit beständigen Filterschichten aus anorganischem Filtrierpapier, das aus feinen Glas- oder Quarzfäden hergestellt ist, versehen werden. Die Eignung solcher Filterschichten für Zwecke der quantitativen Mikroanalyse erscheint durch Versuche mit Quarzfaserpapier erwiesen, das schwieriger zu handhaben ist als Glasfaserpapiere, dafür aber hohe Glühtemperaturen zuläßt.

Résumé.

On prépare aisément avec de la soie de verre ou de la silice vitreuse des plaquettes filtrantes pour baguettes, tubes et creusets de *Gooch*. De telles plaquettes ont été soumises à l'épreuve pour la micro-analyse quantitative avec de la laine de silice qui est un peu plus difficile à employer mais permet des températures d'ignition plus élevées.

Literatur.

- ¹ R. F. Milton and W. A. Waters, *Methods of Quantitative Micro-Analysis*. London: Edward Arnold and Co. 1949, p. 20.
- ² G. Kainz, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 117.
- ³ T. S. Ma and A. A. Benedetti-Pichler, *Analyt. Chemistry* **25**, 999 (1953).
- ⁴ H. F. Arletter, *Analyt. Chemistry*, in press.
- ⁵ A. A. Benedetti-Pichler, *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*. New York: J. Wiley and Sons, 1942, p. 197.
- ⁶ A. A. Benedetti-Pichler, *Mikrochem., Pregl-Festschrift* **6** (1929).
- ⁷ T. S. Ma and R. T. E. Schenck, *Mikrochem.* **40**, 245 (1953).
- ⁸ J. Grant, *Pregl's Quantitative Organic Microanalysis*, 5th English ed. Philadelphia: Blakiston Co. 1951.
- ⁹ W. Saschek, *Mikrochem.* **9**, 491 (1937).
- ¹⁰ Al Steyermark, *Quantitative Organic Microanalysis*. Philadelphia: Blakiston Co., 1951, p. 202.
- ¹¹ *Organic Reagents for Metals*. London: Hopkins and Williams Ltd., 1943, p. 19.
- ¹² F. Hecht and F. Korkisch, *Mikrochim. Acta* [Wien] **3**, 313 (1938).
- ¹³ M. Mack and F. Hecht, *Mikrochim. Acta* [Wien] **2**, 227 (1937).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie und dem Institut für Pharmakologie der Universität Graz.

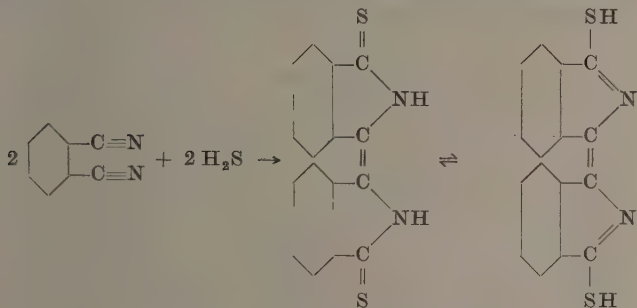
Trennung geringer Mengen Silber von Blei mittels Extraktion durch Dithio- β -isoindigo.

Von

E. Gagliardi, M. Theis und W. Klementsitz.

(Eingelangt am 25. Juli 1954.)

Bei Versuchen über die Anwendungsmöglichkeit organischer Agenzien mit der Atomgruppierung $=N-C=C-N=$ in der anorganischen Analyse gelangten wir bei der Behandlung von Phthalodinitril mit Schwefelwasserstoff zu einer Verbindung, die von *Drew und Kelly*¹ beschrieben wird.



Die erhaltene Substanz, Dithio- β -isoindigo, wurde von uns nach folgender Vorschrift hergestellt:

Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heiße Lösung von 9 g Phthalodinitril in 300 ml 96%igem Alkohol und 10 ml 25%igem Ammoniak erhaltene Niederschlag wird mit viel heißem Wasser und anschließend mit etwas Alkohol gewaschen. Die rotbraune Masse wird getrocknet und gepulvert. Die Ausbeute beträgt zirka 80%. Für unsere Versuche stellten wir zunächst eine Lösung von etwa 150 mg der Substanz in 1 l heißem Äthylalkohol her. Nach Abkühlen wurde vom Ungelösten abgesaugt. Die Farbe der Lösung ist tiefrot, nach Zusatz von Ammoniak schwarzrot.

Fällungsversuche mit Dithio- β -isoindigo-Reagenslösung ergaben Niederschläge mit folgenden Ionen:

Tabelle 1.

Ion	Farbe des Niederschlages	verd. HNO_3	HNO_3 + Acetat-puffer	neutr.	NaOH Weinsäure	NaOH verd.	NH_3
Ag^+	tiefpurpur.....	+	+	+	+	+	+
Hg_2^{++}	karminrot.....	+	+	+	+	+	+
Hg^{++}	zinnoberrot.....	+	+	—	+	—	+
Cu^{++}	braunschwarz....	—	+	+	—	+	+
Ti^+	karminrot.....	—	—	—	+	+	—

Das Filtrat des Niederschlages wurde jedesmal durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf quantitative Ausfällung überprüft. Dabei zeigte sich, daß alle mit + bezeichneten Filtrate kein Metallion mehr enthielten.

Die Niederschläge waren von schleimiger Beschaffenheit und ließen sich schwer filtrieren; auch Änderungen der Arbeitsbedingungen führten zu keiner Verbesserung der Filtrierbarkeit. Da jedoch nur einige bestimmte Ionen mit der Reagenslösung Fällungen ergaben, wurden Versuche über Trennmöglichkeiten dieser Metalle von Begleitelementen angestellt. Silber läßt sich in saurer und neutraler Lösung von Blei trennen, ohne daß im Niederschlag Blei festzustellen wäre. Kupfer läßt sich in alkalischer Lösung quantitativ fällen, somit von den Metallen trennen, die maskiert oder unmaskiert, keine Hydroxydfällungen ergeben (z. B. As, Pb).

Bei Lösungsversuchen von Dithio- β -isoindigo in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigte sich, daß die Substanz in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol nicht oder kaum löslich ist, während sie sich in n-Butanol, n-Amylalkohol und Nitrobenzol besser als in Äthanol löst. Versuche ergaben, daß beim Versetzen einer Silber-Blei-Lösung mit einer Lösung von Dithio- β -isoindigo in Butanol der Silberniederschlag in die Butanolphase übergeht, das Blei aber in der wäßrigen Lösung verbleibt. Diese Tatsache ließ sich für eine quantitative Trennung des Silbers vom Blei verwerten.

Bereitung der Reagenslösung: 150 mg Dithio- β -isoindigo wird mit 1 l n-Butanol zu gelindem Sieden gebracht und nach völligem Abkühlen — man läßt am besten über Nacht stehen — abgesaugt. Pro mg Silber werden zur Fällung etwa 10 ml dieser Lösung zugegeben.

Das Prinzip der Trennung des Silbers von Blei ist folgendes: Der mit Dithio- β -isoindigo gebildete Silberniederschlag ist in Butanol mit schwarzroter Farbe löslich. Die Butanolschicht wird von der wäßrigen Phase, die alles Blei enthält, abgetrennt, der Silberkomplex mit Salpetersäure zerstört und das Silber wieder mit Wasser aus dem Butanol extrahiert.

Schließlich wird das Silber mit Ammoniumrhodanid und das in der vorher abgetrennten wäßrigen Lösung befindliche Blei mit Komplexon maßanalytisch bestimmt.

Folgende Analysenvorschrift hat sich am besten bewährt:

In einen 500-ml-Scheidetrichter gibt man — sofern es sich bei der Silber-Blei-Trennung um Silbermengen nicht über 10 mg handelt — 100 ml der Dithio- β -isoindigo-Butanol-Reagenslösung. In den Trichter wird nun die zu untersuchende neutrale oder schwach saure Silber-Blei-Lösung gespült, die wäßrige Phase auf etwa 80 ml aufgefüllt und 1 g festes Ammoniumnitrat zugegeben. Man schüttelt 5 Minuten im gut verschlossenen Scheidetrichter, wobei die Butanolschicht dunkelpurpurfarben wird. Die wäßrige Schicht wird abgelassen und das Butanol noch dreimal mit je 80 ml dest. Wasser + 1 g Ammoniumnitrat ausgeschüttelt. Die wäßrigen Phasen werden zur nachfolgenden Bleibestimmung vereinigt. Das silberhältige Butanol läßt man in einen 500-ml-Rundkolben ab und spült den Scheidetrichter mit je 25 ml konz. Salpetersäure zweimal in den Kolben nach. Ein Mehr an Salpetersäure würde den nachfolgenden Oxydationsprozeß zu heftig werden lassen, ein Verdünnen mit Wasser hätte längeres Kochen zur Folge, was wieder das Auftreten einer Gelbfärbung bewirkt. Diese jedoch beeinflußt die nachfolgende Titration des Silbers mit Ammoniumrhodanid.

Die Lösung im Rundkolben wird nun mit aufgesetztem Dimrothkühler unter Rückfluß solange erhitzt, bis Reaktion eintritt, was meist schon nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist. Das Gemisch wird nunmehr sich selbst überlassen, wobei es sich unter Zerstörung des Komplexes schwach gelb färbt. Nicht später als 5 Minuten nach Reaktionsbeginn gibt man durch den Kühler 100 ml dest. Wasser zu. Die Butanolschicht darf keinen roten Niederschlag mehr enthalten und muß hellgelb gefärbt sein. Der Kolbeninhalt wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, was besonders wichtig ist, da sich schon bei 25° 20% Wasser mit Butanol mischen. Im Scheidetrichter wird nun die wäßrige Phase abgetrennt und das Butanol noch dreimal mit je 80 ml dest. Wasser durchgeschüttelt. Die wäßrigen Lösungen werden vereinigt und das Silber nach Zusatz von 10 ml Fe^{+++} -Indikator mit 0,05-n Ammoniumrhodanidlösung nach *Volhard* titriert.

Es erschien besser, zur Silberlösung einen kleinen Rhodanidüberschuß zuzusetzen, bis die Rotfärbung deutlich erkennbar ist, und dann mit 0,01-n Silbernitratlösung auf farblos zurückzutitrieren. Nach einiger Übung läßt sich der Umschlagspunkt in befriedigender Weise erkennen.

Zu guten Ergebnissen bei der Bestimmung des Silbers gelangten wir jedoch nur, wenn die Silbermenge klein gehalten wurde, weil sonst einerseits zu viel Reagenslösung benötigt wird, dann aber auch, weil bei der Oxydation des Silber-Indigokomplexes Oxydationsprodukte des

Butanols entstehen, die bei nachherigem Zusatz des Fe^{+++} -Indikators eine starke Gelbfärbung hervorrufen.

Nachstehende Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Silberbestimmung nach Trennung von Blei.

Tabelle 2.

gegeben	mg Ag	
	gefunden	Δ
5,37	5,30	— 0,07
8,60	8,60	0
10,73	10,74	+ 0,01
9,66	9,76	+ 0,10
8,60	9,10	+ 0,50
8,60	8,50	— 0,10
6,44	6,40	— 0,04

Um auch das Blei zu bestimmen, wurde dessen Lösung mit 15 ml 5%iger Weinsäure versetzt, dann mit Ammoniak auf pH 8 gebracht und 15 ml einer Pufferlösung zugegeben, die auf 1 l 350 ml 25%igen Ammoniak und 54 g Ammoniumchlorid enthält. Nach Zugabe von Eriochromschwarz T wurde mit 0,1-m Komplexonlösung titriert². Die Resultate der Bleibestimmung ergaben durchwegs Fehler unter $\pm 1\%$.

Zusammenfassung.

Mittels einer Lösung von Dithio- β -isoindigo in *n*-Butanol werden kleine Mengen Silber aus einer Silber-Blei-Lösung durch Extraktion quantitativ abgetrennt. Nach Zerstörung des Silber-Indigokomplexes wird das Silber nach *Volhard* titriert, das Blei mit Komplexon bestimmt. Die Dauer der Silberabtrennung und nachfolgenden maßanalytischen Bestimmung beträgt etwa eine Stunde. Die Resultate der Bestimmung sind befriedigend.

Summary.

Small amounts of silver were quantitatively extracted from a silver-lead solution by means of a solution of dithio- β -isoindigo in *n*-butanol. After destroying the silver-indigo complex, the silver was titrated (*Volhard*): the lead was determined by means of complexone. About one hour is required for separating the silver and the subsequent volumetric determination. The results are satisfactory.

Résumé.

Avec une solution de dithio- β -isoindigo dans le *n*-butanol, on peut séparer quantitativement par extraction de petites quantités d'argent d'une solution contenant plomb et argent. Après destruction du complexe argent-indigo, on titre l'argent par la méthode de *Volhard* et le plomb avec le complexone. La durée de la séparation de l'argent et du dosage volumétrique subséquent est d'environ une heure. Les résultats du dosage sont satisfaisants.

Literatur.

¹ H. D. K. Drew und D. B. Kelly, J. Chem. Soc. London 1941, 625.

² H. Flaschka, Mikrochem. 39, 315 (1952).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der
Universität Graz.

Mikrotitrationsen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XII.

Die Bestimmung von Gallium.

Von

H. Flaschka und H. Abdine.

(Eingelangt am 12. August 1954.)

Über die Titration von Indium¹ und Thallium² ist in früheren Mitteilungen dieser Reihe berichtet worden. Die beiden Metalle lassen sich direkt mit Tartration als Hilfskomplexbildner bzw. über den Umweg einer Verdrängungsreaktion mit Magnesiumkomplexonate gegen Eriochromschwarz T als Indikator komplexometrisch erfassen. Über die Bestimmung des Aluminiums haben *Přibíl* und Mitarbeiter³ berichtet. Nach den Autoren wird ein Komplexonüberschuß in ammoniakalischer Lösung mit Zinksalzmaßlösung gegen Eriochromschwarz T zurückgemessen. Mit einiger Übung und bei schneller Durchführung der Titration gelingt die Bestimmung. Der Endpunkt wird durch den ersten überschüssigen Tropfen an Zinklösung angezeigt, indem sich der intensiv rot gefärbte Zink-Eriochromschwarz-T-Komplex bildet. Setzt man *sofort* nach Erreichen des Endpunktes der austitrierten Lösung einen Tropfen Komplexonmaßlösung zu, so schlägt die Farbe wieder nach dem Blau des freien Eriochromschwarz T um. Wartet man hingegen nach Erreichen des Endpunktes einige Zeit, so kann auch mit einer sehr großen Menge von Komplexonlösung das Rot der Titrationsflüssigkeit nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden. Die Ursache hierfür liegt darin, daß in langsamer Reaktion gemäß



das Aluminium durch das Zink aus dem Komplexonate verdrängt wird und mit dem Eriochromschwarz T nun einen ebenfalls roten Komplex bildet, der jedoch viel stabiler ist, als das Aluminiumkomplexonate. Die hohe Stabilität dieses Komplexes ist auch der Grund, warum Aluminium bei der Titration anderer Metalle gegen Eriochromschwarz T durch

Blockieren des Indikators stört. Zur Maskierung des Aluminiums muß daher Triäthanolamin⁴ oder Tiron⁵ zugesetzt werden.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich das letzte der Kationen der Gruppe IIIa, das Gallium, verhalten würde. Die von *Schwarzenbach* und Mitarbeitern⁶ mitgeteilten Logarithmen der Komplexkonstanten ($\log K$) der Komplexonate des Indium, Gallium und Aluminium sind 24,95, 20,27 bzw. 16,13. Danach wäre die Bestimmung des Galliums durch Rücktitration eines gemessenen Komplexonüberschusses mit Magnesium, Zink oder einem anderen auf Eriochromschwarz T in alkalischer Lösung ansprechenden Metalles ohne weiters als möglich zu erwarten. Fraglich schien hierbei nur das Verhalten des Galliums gegenüber Eriochromschwarz T.

Versetzt man eine Lösung, die äquivalente Mengen von Gallium und Komplexon enthält, mit Ammoniak (bis etwa $p_H = 10$) und Eriochromschwarz T, so bleibt die blaue Farbe des freien Indikators auch bei sehr langem Stehen unverändert erhalten. Im Gegensatz zu Aluminium, das nach einiger Zeit in einer solchen Lösung aus dem Komplexonat heraus unter Rotfärbung der Lösung in den Farbstoffkomplex wechselt, war also hier von seiten des Indikatorkomplexes keine Störung zu befürchten.

Versuche, das Gallium in ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung nach gleicher Art wie Indium zu titrieren, sind gescheitert. Der Eriochromschwarz-T-Komplex des Galliums ist so schwach, daß er bereits mit dem Tartrat weitgehend reagiert und kein scharfer Endpunkt zu erhalten ist. Es wurde daher versucht, Komplexonlösung zur sauren Galliumlösung zuzugeben und den Überschuß gegen Eriochromschwarz T nach Abpuffern auf $p_H = 10$ mit Magnesiumlösung zurückzutitrieren.

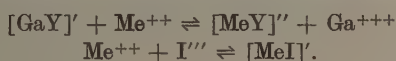
Hierbei tritt eine merkwürdige Erscheinung auf. Man erreicht einen Endpunkt, in dem durch etwas überschüssiges Magnesium die Lösung rot gefärbt wird. Allein nach wenigen Sekunden blaßt das Rot aus und geht rückläufig wieder in Blau über. Dies tritt auch noch nach der Zugabe von weiteren Tropfen Komplexonlösung ein. Das Rücklaufen des Umschlages erfolgt immer langsamer und zuletzt bleibt eine rote Farbe bestehen. Allerdings ist der Verbrauch an Magnesiumlösung viel höher, als zu erwarten war, und demnach ergeben sich für das Gallium beträchtliche Unterwerte.

Dieses eigenartige Verhalten kann nur so erklärt werden, daß beim p_H -Wert 10 das Magnesium imstande ist, Gallium aus dem Komplexonat zu verdrängen, bis schließlich ein Gleichgewicht erreicht wird, wo dann etwas freies Magnesium oder auch frei gewordenes Gallium mit Eriochromschwarz T die rote Färbung ergeben.

Diese Verdrängung scheint bei einem Vergleich der Stabilitätskonstanten ($\log K$) von Gallium und Magnesium mit Werten von 16,13

bzw. 8,69 fürs erste eigentlich unverständlich. Man muß jedoch bedenken, daß diese Konstanten aus den Neutralisierungskurven der Äthylendiamintetraessigsäure in Abwesenheit und Anwesenheit von Metallion errechnet wurden. Sie gelten daher nur für ein p_H -Bereich nahe dem Neutralpunkte. Nun ist jedoch bekannt, daß allgemein die Komplexe der drei- und höherwertigen Metallionen in saurer Lösung stabiler sind, als die der zweiwertigen. In alkalischer Lösung hingegen lassen die Komplexonate der dreiwertigen in ihrer Festigkeit sehr rasch nach, was mit der Aufspaltung einer Carboxylhauptvalenzbindung und der Bildung von Hydroxokomplexen erklärt werden kann⁷. Die Stabilität der zweiwertigen Komplexonate unterliegt dem viel weniger. So z. B. werden Eisen und Wismut, deren Komplexonate noch bei $p_H = 2$ und darunter beständig sind, bei Zugabe von Alkalilauge zerlegt und es tritt Hydroxydfällung ein. In ammoniakalischer Lösung wird Wismut durch Magnesium aus seinem Komplexonkomplex verdrängt, während Blei gebunden bleibt. Dies ergab eine einfache Möglichkeit zur Trennung der beiden Metalle⁸.

Bis zu einem gewissen Grade ist für die Stabilität der Färbung im Endpunkte auch noch die Stärke des Eriochromschwarz-T-Komplexes des zur Rücktitration verwendeten Metalles von Bedeutung. Denn im Endpunkte überlagern sich die beiden Gleichgewichte:



Wird nun das Metall Me durch den Indikator I hinreichend stark gebunden, so daß die Verdrängungsreaktion nicht mehr ablaufen kann, so muß die Rücktitration möglich werden. Die Konstante des Magnesium-Eriochromschwarz-T-Komplexes beträgt $\log K = 7^9$. Für Zink liegen keine Messungen vor, doch ist anzunehmen, daß die Konstante hier höher liegt. Die Rücktitration wurde daher mit einer Zinklösung versucht, doch auch dabei trat der rückläufige Umschlag ein.

Da nun bei hohen p_H -Werten die Verschiebung des Verdrängungsgleichgewichtes nach rechts begünstigt ist, wurde versucht, die Rücktitration bei tieferen p_H -Werten durchzuführen.

Wie *Brown* und *Hayes*¹⁰ gezeigt haben, kann man Zink gegen Eriochromschwarz T noch bei $p_H = 6,8$ titrieren. Tatsächlich ergab die Rücktitration bei diesem p_H für das Gallium tadellose Resultate. Es ist aber gar nicht nötig, mit dem p_H so stark herunterzugehen. Die Rücktitration des Komplexonüberschusses verläuft, wie in einer Serie von Versuchen gezeigt werden konnte, bereits bei 8 bis 9,5 einwandfrei. Oberhalb etwa $p_H 9,5$ werden Unterwerte erhalten. Bei diesen niederen p_H -Werten kann auch mit Magnesium zurücktitriert werden, ohne daß rückläufiger Umschlag eintritt, doch ist wegen der geringeren Komplex-

konstante des Magnesiums dann bereits ein recht starkes „Schleppen“ des Endpunktes zu verzeichnen.

Brown und *Hayes*¹¹ haben für die komplexometrische Bestimmung des Zinks ein prinzipiell neues Indikatorsystem angegeben. 3,3'-Dimethylnaphthidin (*Belcher* und Mitarbeiter¹²) ist in einer Lösung von pH 5 neben einer Mischung von Ferro- und Ferrieyanid farblos*. Setzt man der Lösung eine Spur Zink zu, so wird das Ferrocyanid gefällt, das Potential der Lösung steigt an und der Indikator wird zu einer intensiv rot gefärbten Verbindung oxydiert. Setzt man nun etwas Komplexon zu, so wird das Zink komplex gebunden, daß Ferrocyanid wird frei und der Indikator wird wieder reduziert. Die Reaktion zwischen dem Zinkferrocyanid und dem Komplexon tritt nur sehr langsam ein, so daß man bei der Zinktitration die Maßlösung vor dem Endpunkte nur ganz allmählich zugeben darf, etwa alle 20 bis 30 Sekunden einen Tropfen. Verwendet man jedoch diese Indikationsart bei der inversen Titration, d. h. titriert man einen Komplexonüberschuß mit Zink zurück, so kann durchaus mit normaler Geschwindigkeit gearbeitet werden^{13,14}. Es ergibt sich so nicht nur die Möglichkeit Zink zu bestimmen, sondern durch Rücktitration mit Zinklösung auch Kupfer, Nickel, Eisen, Cadmium u. a. m. Und zwar bei einem pH von 5, das bedeutet bei einem pH -Wert, bei dem die Erdalkalien kaum mehr Komplexonate bilden! Auch die Titration von Gallium ist auf diese Weise möglich. Allerdings muß man bei diesen Verfahren eine Indikator Korrektur anbringen, da zur Fällung des Ferrocyanides ein gewisser Zinküberschuß nötig ist.

Die Titration von Kupfer gegen Murexid wird bei relativ niederen pH -Werten durchgeführt. Auch ist der Murexidkomplex des Kupfers äußerst stabil. Es war daher nach den obigen Überlegungen zu erwarten, daß die Rücktitration des Komplexonüberschusses bei der Galliumbestimmung auf diese Art möglich sein würde. Entsprechende Versuche ergaben auch tatsächlich die Richtigkeit dieser Erwartungen.

Mit dem von *Cheng* und Mitarbeitern¹⁵ eingeführten PAN-Indikator [1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol] läßt sich Kupfer sogar in essigsaurer Lösung titrieren**. Die Rücktitration des Komplexonüberschusses neben Gallium verlief auch hier absolut einwandfrei; selbst neben größeren Mengen von Calcium und Magnesium.

Wenngleich nun die bisher mitgeteilten Möglichkeiten vorzügliche Resultate zeigten, so war ihnen doch für die Praxis nur ein beschränkter Verwendungsbereich vorauszusagen, da sie nur bei Vorliegen reiner Galliumlösungen zutreffend waren. Bestenfalls konnte neben Erdalkalien

* *Mr. Brown* sei für die Überlassung des Indikators und eine anregende Korrespondenz auch an dieser Stelle bestens gedankt.

** *Herrn Dr. Cheng* sei für die Überlassung des Indikators und für Mitteilungen über seine unveröffentlichte Arbeit bestens gedankt.

titriert werden. Wollte man ähnlich wie beim Indium die Titration in Gegenwart von Metallen ausführen, die mit Cyanid maskierbar sind, so war die Verwendung von Zink oder Kupfer unmöglich. Es mußte zur Rücktitration ein Metall verwendet werden, dessen Ionen mit Cyanid keine komplexen Verbindungen gibt. Als solches wurde Blei gefunden. Obwohl Bleikomplexonats mit einem $\log K = 18,04$ bereits sehr nahe an die Stabilität des entsprechenden Galliumkomplexes heranreicht, ist die Rücktitration des Komplexonüberschusses mit einer Bleinitratlösung bei $p_H < 9,5$ ohne weiters möglich. Die Bestimmung kann sogar in Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Sulfation durchgeführt werden. Bei p_H -Werten über 9,5 bis 10 tritt auch bei Blei der rückläufige Umschlag ein.

Auch Mangan kann zur Rücktitration Verwendung finden.

Durch den Gebrauch einer Bleilösung war die Maskierung von Zink, Nickel, Kolbat, Kupfer und Eisen ermöglicht.

Lösungen und Reagenzien.

Komplexonmaßlösung 0,0100-m: 3,722 g Komplexon III* (nach der Vorschrift von *Blaedel* und *Knight*¹⁶ gereinigt) wurden in bidestilliertem Wasser zu 1 l gelöst.

Galliumlösung: Reinstes Galliummetall** wurde eingewogen, in etwas Königswasser gelöst und die überschüssige Säure abgedampft. Sodann wurde auf definiertes Volumen gebracht.

Metallsalzlösungen 0,0100-m: Die Schönite (formelrein dargestellt) von Zink, Kupfer, Magnesium und Mangan wurden in berechneter Menge eingewogen und zu definiertem Volumen aufgefüllt. Die Bleilösung wurde aus Bleinitrat bereitet und gegen die Komplexonlösung eingestellt. Metallsalzlösungen für die Zugabe von Fremdionen wurden aus analysereinen Präparaten bereitet und ihr Gehalt durch komplexometrische Titration¹⁷ ermittelt.

Puffer für $p_H = 10$: 13,5 g Ammoniumchlorid p. a. und 88 ml konz. Ammoniak werden mit bidestilliertem Wasser zu 250 ml gelöst.

Puffer für $p_H = 5$: 27,22 g krist. Natriumacetat p. a. und 60 ml n Salzsäure werden zu 1 l mit bidestilliertem Wasser gelöst.

Indikatoren: *Eriochromschwarz T* und Natriumchlorid p. a. werden im Verhältnis 1 : 400 innigst verrieben.

Murexid und *Natriumchlorid* p. a. werden 1 : 200 verrieben.

3,3'-Dimethylnaphthidin: 1% in Eisessig.

Kaliumferrocyanid p. a.: 0,1% in Wasser. Täglich frisch zu bereiten.

* Der Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, sei für die Überlassung von Komplexon und Indikatoren gedankt.

** Reinstes Galliummetall stellte uns Herr Dir. Dr. *Grasshoff*, Bad Salzdetfurth, in dankenswerter Weise zur Verfügung.

Der Gehalt des Präparates an Ferrocyanid genügt zum Einspielen der Indikation.

PAN-Indikator: 0,1% in Methanol.

Methylrot: 0,05% in Äthanol.

Ascorbinsäure DAB 6: 1% in Wasser; frisch zu bereiten.

Ammoniumchlorid p. a., fest.

Kaliumcyanid p. a., fest.

Arbeitsvorschriften.

I. Rücktitration mit Zink gegen Eriochromschwarz T.

Die schwach saure Probe wird mit einem gemessenen Überschuß von Komplexonmaßlösung, 3 bis 4 Tropfen pH -10-Puffer* und 3 bis 4 Spatelspitzen voll Ammoniumchlorid versetzt, mit Wasser auf etwa 50 bis 80 ml verdünnt und Eriochromschwarz-T-Indikator bis zum Erscheinen einer blauen Farbe beigelegt. Sodann titriert man mit Zinkmaßlösung bis zum Umschlag nach Rot und bringt anschließend mit Komplexon auf eben Blau.

II. Rücktitration mit Blei gegen Eriochromschwarz T.

Diese Titration wird genau so wie bei I, jedoch unter Verwendung einer Bleisalzmanlösung durchgeführt.

III. Rücktitration mit Zink gegen Naphthidin.

Die schwach saure Probelösung wird mit einem gemessenen Überschuß von Komplexonmaßlösung und 5 ml pH -5-Puffer versetzt und mit Wasser auf 50 bis 80 ml verdünnt. Sodann gibt man je 1 Tropfen der Ferrocyanid- und Naphthidinlösung zu und titriert mit Zinkmaßlösung auf das Erscheinen einer leichten Violettfärbung. Vom Verbrauch an Zinklösung sind 0,05 ml (bei obigem Titrationsvolum) als Indikator Korrektur abzuziehen. Die Indikator Korrektur kann man sich ersparen, wenn man die violette Färbung in sehr langsamer Tropfenfolge mit Komplexon auf eben Gelb (Farbe des Ferricyanides) bringt.

IV. Rücktitration mit Kupfer gegen Murexid.

Die schwach saure Probelösung wird mit einem gemessenen Überschuß von Komplexonmaßlösung versetzt und gegen eine Spur Methylrot neutralisiert. Dann gibt man 1 bis 2 Tropfen pH -10-Puffer zu und verdünnt

* Vom Gebrauch eines pH -8- oder -9-Puffers wurde abgesehen. Der pH -10-Puffer für komplexometrische Titrationsen ist üblich. Durch Zusatz von Ammoniumchlorid kann die Senkung des pH leicht erreicht werden. Der richtige pH -Wert zeigt sich leicht beim Endpunkt (vgl. Bemerkungen zu den Arbeitsvorschriften).

auf 50 bis 80 ml. Nach Zugabe von Murexidindikator bis zu kräftiger Violettfärbung titriert man mit Kupfermaßlösung auf rein Gelb und bringt anschließend mit Komplexon auf eben Violett. Tritt bei größeren Galliummengen ein „Schleppen“ des Umschlages ein, so ist noch etwas mehr Puffer zuzusetzen.

V. Rücktitration mit Kupfer gegen PAN.

Die Probe wird mit einem gemessenen Komplexonüberschuß versetzt, wenn nötig neutralisiert und nach Verdünnen auf 50 bis 80 ml mit 3 Tropfen Eisessig angesäuert. Nach Zusatz von 1 Tropfen PAN-Indikator wird mit Kupfermaßlösung auf Violett titriert und sodann mit Komplexon in langsamer Tropfenfolge auf eben rein Gelb gebracht.

VI. Titrations neben Fremdionen.

Die Methoden II und V können ohne weiteres neben Calcium und Magnesium verwendet werden.

Zur Bestimmung von Gallium neben den Metallen, die durch Cyanid maskiert werden können, ist nur Methode II geeignet.

Die Maskierung auch von recht beträchtlichen Mengen Kupfer und vor allem Nickel gelingt ohne besondere Schwierigkeit durch Zugabe der nötigen Menge von Kaliumcyanid.

Zink und noch mehr Cadmium¹⁸ sind nur mit einem sehr beträchtlichen Überschuß an Cyanid zu maskieren. Hierdurch schleppt dann der Umschlag stärker. Es sollen nicht mehr als höchstens 20 bis 30 mg Zink anwesend sein.

Kobalt läßt sich einwandfrei maskieren, doch stören größere Mengen Kobaltcyanides. Der Farbumschlag erfolgt dann nicht von Rot nach Blau bzw. umgekehrt, sondern von mehr oder weniger Grün nach schmutzig Orange.

Zur Maskierung von Eisen⁵ verfährt man wie folgt:

Die Probelösung wird auf ein p_H von etwa 2 bis 3 eingestellt und unter gutem Umschwenken langsam und tropfenweise mit einer frisch bereiteten, etwa 1%igen, wäßrigen Ascorbinsäurelösung versetzt, bis die Eisenfarbe verschwunden ist. 1 bis 2 Tropfen Ascorbinsäurelösung werden im Überschuß zugesetzt. Dann neutralisiert man mit verd. Ammoniak, bis eine Verfärbung der Lösung nach Grün, Schwarzgrün oder Violett (je nach Menge der Reagenzien) eintritt, trägt einige Spatelspitzen voll festen Kaliumcyanides ein und erwärmt die Lösung, bis sie ganz Hellgelb geworden ist. Bei Anwesenheit größerer Galliummengen tritt hierbei eine Trübung auf, die jedoch bei dem nun zu erfolgenden Zusatz von überschüssiger Komplexonmaßlösung wieder verschwindet. Die leicht gelbe, klare Lösung läßt man abkühlen, verdünnt auf 50 bis

80 ml und setzt einige Spatelspitzen Ammoniumchlorid zu. Nach Zugabe von Eriochromschwarz T titriert man mit Bleilösung wie unter II angeführt.

Berechnung:

$$(V_k \cdot F_k - V_m \cdot F_m) \cdot 0,6972 = \text{mg Ga.}$$

V_k und V_m sind die verbrauchten ml Komplexon- bzw. Metallsalzmaßlösung mit den Faktoren F_k bzw. F_m . Werden exakt 0,01-m Lösungen verwendet, so werden die letztgenannten Größen gleich 1.

Bemerkungen zu den Arbeitsvorschriften.

Ein zu hohes p_H bei den Methoden I, II und VI zeigt sich sofort durch langsames Verschwinden der Rotfärbung im Endpunkte der Rücktitration. Man setzt dann noch etwas Komplexonlösung zu, fügt einige Spatelspitzen Ammoniumchlorid bei, wodurch das p_H gesenkt wird, und titriert erneut auf Rot. Besonders bei Zugabe von viel Kaliumcyanid wird leicht eine etwas zu stark alkalische Lösung erhalten.

Tabelle 1. Titration von Gallium in reinen Lösungen nach verschiedenen Methoden.

mg Gallium		$\mu\text{g A}$	Methode
gegeben	gefunden		
0,230	0,230	0	I
0,307	0,310	+ 3	I
0,691	0,699	+ 8	I
0,969	0,959	— 10	I
1,306	1,318	+ 12	I
0,668	0,675	+ 8	II
0,806	0,800	— 6	II
1,313	1,302	— 11	II
1,329	1,331	+ 2	II
1,728	1,716	— 12	II
0,614	0,600	— 14	III
	0,629	+ 15	III
0,998	0,997	— 1	III
1,152	1,175	+ 23	III
1,636	1,645	+ 9	III
0,585	0,578	— 7	IV
0,663	0,680	+ 15	IV
0,883	0,892	+ 8	IV
1,342	1,338	— 4	IV
1,660	1,701	+ 41	IV
2,274	2,286	+ 8	IV

Tabelle 2. Bestimmung von Gallium in Gegenwart von Fremdionen nach Vorschrift VI.

mg Gallium		$\mu\text{g } \Delta$	Fremdion	
gegeben	gefunden		Art	mg
1,370	1,359	— 11	Ni	18
	1,373	+ 3		18
	1,371	+ 1		55
	1,393	+ 23		55
	1,387	+ 17		92
	1,383	+ 13		185
1,370	1,376	— 3	Co	4
	1,373	+ 3		12
	1,376	— 3		16
1,370	1,363	— 7	Zn	10
	1,373	+ 3		19
	1,387	+ 17		28
1,370	1,376	+ 6	Cu	11
	1,367	— 3		23
	1,353	— 17		45
	1,353	— 17		57
0,236	0,238	+ 2	Fe(3)	2
0,448	0,417	— 32		6
0,519	0,523	+ 4		7
0,822	0,795	— 27		5
	0,816	— 6		8
1,370	1,377	+ 7		8
	1,353	— 17		18

Die Titrationen lassen sich in ihrer Genauigkeit wesentlich steigern, wenn man den Tropfenfehler vermindert, was durch mehrmaligen Wechsel der Zugabe von Metallsalz- und Komplexonmaßlösung zum Einstellen des Endpunktes geschehen kann. Zur Berechnung nimmt man dann das Mittel aus mehreren Ablesungen.

Für das Gelingen der Maskierung von Eisen ist dessen vollständige Reduktion wesentlich. Doch darf der notwendige Überschuß an Ascorbinsäure nicht zu groß sein, da sonst bei der Rücktitration mit Blei ein sehr schlechter Umschlag erhalten wird. Anscheinend wird das Blei durch Ascorbinsäure komplex gebunden.

Über die mit den verschiedenen Methoden an reinen Galliumlösungen erhaltenen Resultate informieren die Daten der Tabelle 1, die eine Auswahl aus einer großen Reihe von Versuchen darstellen. Die Werte wurden an Lösungen gewonnen, deren Gehalt dem Analysierenden völlig unbekannt waren. Tabelle 2 zeigt die durch Rücktitration mit Blei erhaltenen Ergebnisse bei Galliumbestimmungen neben Fremdionen. Die Resultate bei der Bestimmung von Gallium neben Calcium und

Magnesium zeigen die gleichen Schwankungen, so daß von einer gesonderten Tabelle Abstand genommen wurde.

Die p_H -Messungen wurden mit einem Titriskop der Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz, durchgeführt. Der Firma sei für die Überlassung des Gerätes an das Institut bestens gedankt.

Zusammenfassung.

Es wird über die theoretischen Grundlagen der komplexometrischen Titration von Gallium berichtet. Das Verhalten von Gallium und den anderen Metallen der IIIa-Gruppe wird verglichen. Die Bestimmung des Galliums durch Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit Zink, Magnesium, Kupfer und Blei gegen verschiedene Indikatoren und bei verschiedenen p_H -Werten wird beschrieben. Die Bestimmung von Gallium unter Verwendung von Bleisalzlösung zur Rücktitration ist neben Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen möglich, wenn diese durch Kaliumcyanid maskiert werden. Gallium kann durch Rücktitration mit Zink oder Kupfer bei p_H -Werten unter 6 neben größeren Mengen Erdalkalien bestimmt werden.

Summary.

A report is given concerning the theoretical bases of the complexometric titration of gallium. The behaviors of gallium and the other metals of the III-a-group are compared. A description is given of the determination of gallium by back-titration of an excess of complexone with zinc, magnesium, copper, and lead in the presence of various indicators and at various p_H values. It is possible to determine gallium, using lead solutions for back-titrating, in the presence of zinc, copper, cobalt, nickel or iron, provided they are masked with potassium cyanide. Gallium may be determined by back-titrating with zinc or copper at p_H values below 6 in the presence of considerable quantities of earth alkalies.

Résumé.

On donne les bases théoriques du titrage complexométrique du gallium. On examine le comportement du gallium et des autres métaux du 3ème sous-groupe A. Le dosage du gallium par titrage en retour d'un excès de complexone avec le zinc, le magnésium, le cuivre et le plomb vis-à-vis d'indicateurs variés et pour des valeurs diverses de p_H est décrit. Le dosage du gallium par emploi de solutions de sels de plomb est possible en retour à côté du zinc, du cuivre, du cobalt, du nickel et du fer quand ceux-ci ont été masqués par le cyanure de potassium. Le gallium peut être dosé en retour à p_H inférieur à 6 avec le zinc et le cuivre à côté de grandes quantités de métaux alcalino-terreux.

Literatur.

- ¹ H. Flaschka und A. M. Amin, Mikrochim. Acta [Wien] 1953, 410.
- ² H. Flaschka, Mikrochem. 40, 42 (1952).

- ³ R. Přibíl, J. Cihálik, J. Dolezal, V. Simon und J. Zyka, Pharmazie 8, 561 (1953).
- ⁴ R. Přibíl, Chem. Listy 48, 382 (1954).
- ⁵ H. Flaschka und R. Püschel, Z. analyt. Chem. 143, 330 (1954).
- ⁶ G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg, Helv. Chim. Acta 37, 937 (1954).
- ⁷ G. Schwarzenbach und H. Ackermann, Helv. Chim. Acta 30, 1798 (1947).
- ⁸ R. Přibíl, Coll. Czechosl. Chem. Commun. 18, 784 (1953).
- ⁹ G. Schwarzenbach und W. Biedermann, Helv. Chim. Acta 31, 678 (1948).
- ¹⁰ E. G. Brown und T. J. Hayes, Analyt. Chim. Acta 9, 1 (1953).
- ¹¹ E. G. Brown und T. J. Hayes, Analyt. Chim. Acta 9, 6 (1953).
- ¹² R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen, J. Chem. Soc. London 1951, 1520.
- ¹³ H. Flaschka und W. Franschitz, Z. analyt. Chem., im Druck.
- ¹⁴ H. Flaschka, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.
- ¹⁵ K. L. Cheng und R. H. Bray, Privatmitteilung über eine im Druck befindliche Arbeit.
- ¹⁶ W. J. Blaedel und H. T. Knight, Analyt. Chemistry 26, 741 (1954).
- ¹⁷ G. Schwarzenbach und H. Flaschka, „Komplexone“ Druckschrift der Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, 1953.
- ¹⁸ H. Flaschka, Z. analyt. Chem. 137, 172 (1952).

Aus dem chemischen Laboratorium der Kohlenstoffbiologischen Forschungsstation, Essen-Bredeney.

Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Atmosphäre.

Von

H. Stratmann.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1954.)

Nach *M. Katz*¹ und *A. R. Meetham*² liegen die in der Atmosphäre zu erwartenden Schwefeldioxydkonzentrationen je nach den örtlichen und jahreszeitlichen Verhältnissen zwischen 0,005 μg und 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ Luft. Besonders im unteren Konzentrationsbereich macht die Schwefeldioxydbestimmung große Schwierigkeiten, da nach den bisher bekannten Methoden mindestens 1 μg Schwefeldioxyd für eine quantitative Bestimmung erforderlich ist. Man ist deshalb gezwungen, entweder Schwefeldioxyd oder aber die durch Umsetzung von Schwefeldioxyd entstehenden Reaktionsprodukte anzureichern. In Übereinstimmung mit *J. K. Fogo* und *M. Popowsky*³ konnte festgestellt werden, daß für diese Anreicherung mit gutem Erfolg die Adsorption an Silikagel verwertet werden kann. Im Gegensatz zu anderen Adsorptionsmitteln — wie Aktivkohle und Aluminiumoxyd — gelingt es hierbei leicht, Schwefeldioxyd bei höherer Temperatur mit Wasserstoff auszutreiben und damit das Silikagel zu regenerieren⁴. Die besonderen Vorteile bei der Verwendung von Silikagel als Adsorptionsmittel zeigen sich darin, daß eine quantitative Adsorption selbst bei Konzentrationen von weniger als 0,01 $\mu\text{g SO}_2/\text{l}$ und bei Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 300 l/Stunde gewährleistet ist. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß neben Schwefeldioxyd auch Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff adsorbiert werden, wodurch bei der Bestimmung der Schwefeldioxydwert unter Umständen etwas zu hoch gefunden wird. Nun konnte aber durch Untersuchungen mit anderen Methoden⁵ der Hinweis von *A. R. Meetham*² bestätigt werden, daß normalerweise die Summe von Schwefeltrioxyd und Schwefelwasser-

stoff 1 bis 2% des Schwefeldioxydgehaltes in der Atmosphäre nicht überschreitet, so daß die vorliegende Methode bei normalen Luftuntersuchungen zur Schwefeldioxydbestimmung angewendet werden kann.

Da es möglich ist, weniger als $0,1 \mu\text{g}$ Schwefeldioxyd nach der Adsorption an Silikagel im Wasserstoffstrom quantitativ zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren, können die empfindlichsten Methoden zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes eingesetzt werden. So wurde bereits die Bildung von Methylenblau für eine kolorimetrische Methode vorgeschlagen^{3, 6, 7}, die man aber vorteilhafter durch eine Molybdänblaumethode ersetzen kann⁵.

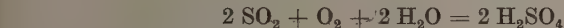
Prinzip der Methode.

Leitet man Luft durch ein mit engporigem Silikagel gefülltes Quarzrohr (s. Abb. 1), so werden Schwefel-

dioxyd, Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff quantitativ adsorbiert. Da gleichzeitig Sauerstoff und Wasser (aus der Luftfeuchtigkeit) anwesend sind, setzen in geringem Maße die Reaktionen



und



ein.

Nach Beendigung der Probenahme kann das Quarzröhrchen beiderseits verschlossen und bis zur Bestimmung des Schwefelgehaltes aufbewahrt werden. Zur Reduktion der schwefelhaltigen Bestandteile schaltet man nach Abb. 2 hinter das Adsorptionsrohr ein Kontaktrohr aus Quarz, das einen Kontakt aus feinmaschigem Platindrahtnetz enthält. Leitet man einen Wasserstoffstrom durch diese Apparatur und bringt den Kontakt nach der Verdrängung von Sauerstoff zunächst auf 700 bis 900° C und anschließend das Adsorptionsrohr auf etwa 380° C, so wird ein Teil der Schwefelsäure bzw. des Schwefeldioxyds bereits im Adsorptionsrohr, quantitativ jedoch erst am Kontakt zu Schwefelwasserstoff

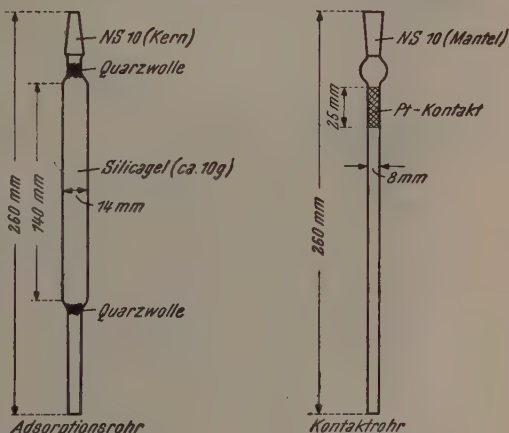


Abb. 1. Adsorptions- und Kontaktrohr.

reduziert. Der aus dem Kontaktrohr austretende Gasstrom wird in eine mit Ammoniummolybdatlösung (Reagenslösung) beschickte Frittenwaschflasche⁶ geleitet (s. Abb. 3), wo es durch Schwefelwasserstoff zur Bildung von Molybdänblau kommt. Die blaue Anfärbung der Reagenslösung kann kolorimetrisch unter Benutzung des Filters S 57 (Zeiss-Opton) ausgewertet werden. Zur Eichung der Apparatur und Aufstellung der Eichkurve können Schwefelsäurelösungen mit bekanntem Gehalt

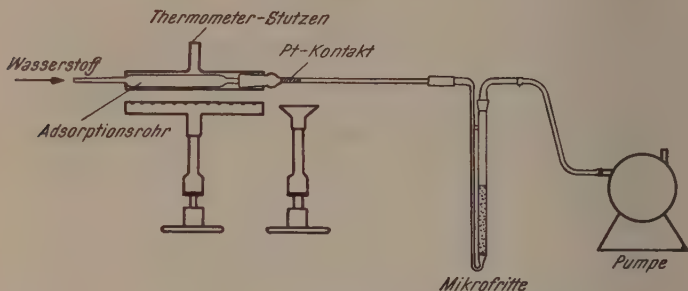


Abb. 2. Aufbau der Apparatur für die SO_2 -Mikro-Bestimmung.

nach dem Einfüllen in das Adsorptionsrohr auf die gleiche Art und Weise zu Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Vorbereitung der Apparatur.

Adsorptionsrohr.

Das sorgfältig gereinigte Adsorptionsrohr wird mit zirka 10 g Silikagel gefüllt und beiderseits an den verjüngten Stellen mit Quarzwolle oder Platindrahtnetz verstopft. Das zu verwendende Silikagel soll schwefelfrei sein, rein weiß aussehen und eine Korngröße von 1 bis 1,5 mm aufweisen. Verunreinigungen müssen vorher entfernt werden. Dies geschieht am besten dadurch, daß man käufliches Silikagel der Korngröße 2 bis 6 mm trocken in konz. Salpetersäure einträgt und mehrere Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt, wobei ein Zerfall in kleinere Körnchen eintritt. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser säurefrei und trocknet bei zirka 150°C . Durch das gefüllte Rohr saugt man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe zirka 100 ml dest. Wasser. Hierbei zerfällt ein weiterer Teil des Silikagels, wodurch die Verwendungsmöglichkeit aber nicht beeinträchtigt wird. Man läßt die Wasserstrahlpumpe weiterlaufen und erhitzt das Adsorptionsrohr so lange mit einer Bunsenflamme, bis das Silikagel völlig trocken erscheint. Dieser Vorgang ist 5- bis 7mal zu wiederholen. Man entfernt durch diese Reinigungsoperation noch verhältnismäßig große Mengen schwefelhaltiger Ver-

unreinigungen. Der Rest kann jedoch erst im Wasserstoffstrom unter Erhitzen ausgetrieben werden.

Mit einer Füllung des so vorbereiteten Adsorptionsrohres kann man nach den bisherigen Erfahrungen mindestens 10 Luftuntersuchungen vornehmen.

Kontaktrohr.

Das Kontaktrohr besteht ebenso wie das Adsorptionsrohr aus durchsichtigem Quarz. Der eigentliche Kontakt wird aus Platindrahtnetz mit einer Maschenzahl von $3600/\text{cm}^2$ hergestellt, indem man ein zirka 3 cm breites und 5 bis 6 cm langes Netz sehr eng aufrollt. Diese Kontaktrolle paßt man fest-sitzend kurz hinter dem Schliff in das Kontaktrohr ein und reinigt beides mit Salpetersäure und heißem Wasser.

Reagenslösung.

Als Reagenslösung wird eine schwefelsaure Ammoniummolybdatlösung⁵ benutzt, die 20 g Ammoniummolybdat, krist., und 0,5 g Harnstoff in 1000 ml 0,4-n Schwefelsäure enthält. Der Harnstoffzusatz dient als Schutz gegen oxydierende Stickstoffverbindungen.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Reagenslösung entsteht ein blauviolett gefärbter Molybdänkomplex, dessen Extinktionskurve im Bereich von 5500 bis 6000 Å ein Maximum zeigt. Bei Benutzung des Filters S 57 (Zeiss-Opton) ist das *Lambert-Beersche Gesetz* erfüllt.

Verwendet man Küvetten mit 1 cm Schichtdicke, so liegen die erfaßbaren absoluten Schwefeldioxydmengen bei 5 ml Reagenslösung zwischen 1 und 20 µg (Mikrofritte), bei 50 ml Reagenslösung zwischen 10 und 200 µg SO₂ (Makrofritte).

Da die Ammoniummolybdatlösung besonders im sauren Medium eine große Neigung zur Bildung von Komplexen mit den Bestandteilen der Aufbewahrungsgefäße zeigt, die zum Teil auch eine Blaufärbung der Lösung hervorrufen, ist es zweckmäßig, die Reagenslösung mindestens alle 2 bis 3 Tage frisch anzusetzen. Zu diesem Zweck stellt man sich zwei Ausgangslösungen her. Die erste (Lösung a) besteht aus einer

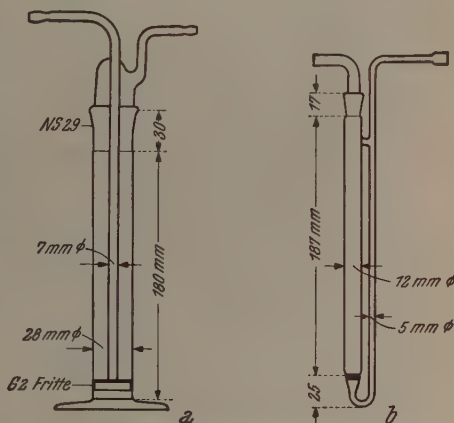


Abb. 3. Frittenwaschflaschen zur Aufnahme der Reagenslösung.

3,33%igen Ammoniummolybdatlösung, die zweite (Lösung b) aus einer 1-n Schwefelsäure, die 0,5 g Harnstoff im Liter enthält. Während die Lösung a sehr empfindlich ist und alle 2 bis 3 Tage frisch angesetzt werden muß, kann die Lösung b längere Zeit aufbewahrt werden. Die fertige Reagenslösung ist dann leicht aus 3 Teilen der Lösung a und 2 Teilen der Lösung b herzustellen. Die Lösung a zeigt oft nach dem Ansetzen eine leichte, kaum wahrnehmbare Trübung, die man durch Filtrieren unter Benutzung eines Glasfiltertiegels sehr schnell beseitigen kann. Das verwendete dest. Wasser muß frei von oxydierenden Stoffen sein.

Der durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff gebildete Molybdänblaukomplex ist in sehr starkem Maße von der Acidität der Reagenslösung abhängig. Absorptionsschwerpunkte und Absorptionshöhen der angefärbten Reagenslösungen sind nur dann reproduzierbar, wenn eine 0,2- bis 0,6-n Schwefelsäure verwendet wird. Für die Ammoniummolybdatkonzentration kommt ein Bereich von 1 bis 5% in Frage.

Verdünnt man eine angefärbte Lösung mit frischer Reagenslösung, so erhält man Extinktionen, die genau mit denen übereinstimmen, die sich aus dem Verdünnungsgrad berechnen lassen. Daher besteht die Möglichkeit, auch stärker angefärbte Lösungen auszuwerten, ohne auf Küvetten mit geringerer Schichtdicke zurückgreifen zu müssen. Dies ist besonders wichtig, weil man es nicht in der Hand hat, den Extinktionsbereich durch Wahl passender Mengenverhältnisse festzulegen.

Die Anfärbung der Reagenslösung kann unter Benutzung von G 3-Fritten bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 4 und 10 l/h erfolgen.

Blindwertbestimmung.

Zur Blindwertbestimmung wird das vorgereinigte Adsorptionsrohr mit einem Kontaktrohr nach Abb. 2 zusammengebaut. Hinter das

Tabelle 1. Blindwertüberprüfung von unbenutzten und gelagerten Adsorptionsröhrchen.

Reagenslösung: 5 ml;
Schichtdicke: 1 cm.

Lagerzeit in Tagen	Blindwerte (Extinktionen)		
	Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3
0	0,009	0,008	0,012
6	0,012	0,008	0,011

Kontaktrohr schaltet man eine Mikrofritte mit Reagenslösung und saugt Wasserstoff durch die ganze Apparatur. Erhitzt man nun den Kontakt auf 700 bis 900° C und das Adsorptionsrohr auf 370 bis 400° C, so zeigt sich sofort eine sehr intensive Blaufärbung der Reagenslösung. Wechselt man nun alle 15 Minuten die Vorlage, so zeigt sich, daß die Extinktionen nach 30 bis

60 Minuten konstant werden. Diese Werte sind als Blindwerte anzusehen und liegen im Bereich von $E = 0,005$ bis $E = 0,015$. Bei Anwendung größerer Mengen von Reagenslösung (Makrofritte) treten keine Blindwerte

auf. Überprüft man den Blindwert nach längerer Lagerzeit oder nach mehrfacher Benutzung, so findet man immer wieder Extinktionen, die in dem oben angegebenen Bereich liegen.

Arbeitsbedingungen.

Um die Bedingungen für eine sichere quantitative Adsorption von Schwefeldioxyd an Silikagel festzulegen, wurden zwei der beschriebenen Adsorptionsröhrchen hintereinander geschaltet und unter Variation der Strömungsgeschwindigkeit, der Schwefeldioxydkonzentration und -menge, des Feuchtigkeitsgehaltes, der Temperatur und des Druckes Luftproben entnommen. Durch getrennte Untersuchung der beiden Adsorptionsröhrchen konnte dann ermittelt werden, unter welchen Bedingungen der Durchbruch von Schwefeldioxyd durch das vorgeschaltete Röhrchen erfolgt.

Tabelle 2. Einfluß verschiedener Faktoren auf die Adsorptionsfähigkeit von Silikagel gegenüber SO_2 .

Reagenslösungsmenge: 5 ml in Mikrofritte.

Unterdruck mm Hg	Luftmenge in l	Strömungs- geschwindig- keit l/h	Tem- peratur °C	mg H_2O /l Luft	mg H_2O ins- gesamt	$\mu\text{g SO}_2$			
						pro 1 Luft	Gesamt- menge	1. Rohr	2. Rohr
4	9,95	9,95	22	9,23	—	0,56	5,60	5,60	0
15	19,6	33,3	22,5	6,65	—	0,38	7,52	7,52	0
27	29,8	62,0	23	6,62	—	0,46	13,87	13,52	0,35
46	18,8	109,1	19	6,95	—	0,72	13,49	12,96	0,53
100	21,7	187,5	20	6,21	—	0,62	13,36	12,80	0,56
180	22,9	327	17,5	7,92	—	0,95	21,78	20,95	0,83
99	26,1	360	21,5	3,30	—	0,21	5,52	5,52	0
113	42,6	56,8	40	3,85	—	0,062	2,66	2,57	0,09
238	6,9	59,2	40	—	—	1,26	8,72	8,72	0
212	28,9	43,4	40	9,70	—	0,76	21,93	21,40	0,53
50	55,3	89,7	18	—	432	0,21	11,52	10,75	0,77
50	103	92,2	18	—	682	0,22	22,57	18,35	4,22
21	19,5	56,2	20	—	230	0,82	15,94	15,23	0,71
22	29,1	54,6	20	—	320	0,31	9,11	8,58	0,53
19	35,5	60,8	20	—	423	0,63	22,37	17,95	4,42
23	49,5	57,2	20	—	589	0,28	13,98	9,35	4,63
20	60,1	55,4	20	—	555	0,09	5,43	4,51	0,92

Die Auswertung der Versuchsergebnisse führte zu folgenden Feststellungen:

1. Die Belastung der Adsorptionsröhrchen mit Wasser darf 300 mg nicht überschreiten. Bei gegebener Feuchtigkeit der Luftprobe ist daraus die maximale Luftmenge zu berechnen. Eine Probemenge von 30 l Luft kann aber auf jeden Fall angewandt werden.

2. Ein Unterdruck bis zu 200 mm Hg bei der Probenahme beeinflusst die Adsorptionsfähigkeit nicht.

3. Zwischen 18 und 40° C ist kein Einfluß der Temperatur auf die Adsorption festzustellen.

4. Die Strömungsgeschwindigkeit zeigt im Bereiche von 50 bis 350 l/h nur bei Schwefeldioxydmengen oberhalb von 10 µg einen geringfügigen Einfluß. Aus den Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich Kontaktzeiten von 0,06 bis 2 Sek.

5. Bei Schwefeldioxydmengen bis zu 25 µg und -konzentrationen bis zu 1,3 µg/l ist die Adsorption praktisch quantitativ, wenn die Wassermenge von 300 mg nicht überschritten wird.

Abgesehen von der maximalen Wassermenge von 300 mg besteht also keine Gefahr, daß bei einer Schwefeldioxydbestimmung in der Atmosphäre die Adsorption unvollständig ist. Die Methode ist deshalb besonders für die Bestimmung der Momentankonzentration geeignet. Oft ist es aber wünschenswert, die Schwefeldioxydkonzentration über größere Zeiträume zu verfolgen oder bei sehr geringen Konzentrationen von weniger als 0,01 µg SO₂/l größere Luftmengen zu verwenden. In solchen Fällen muß die Luft vor Eintritt in das Adsorptionsröhrchen entfeuchtet werden. Dies geschieht am besten durch Vorschalten einer locker mit Phosphorpentoxyd gefüllten und mit Quarzwolle durchsetzten Patrone vor das Adsorptionsrohr. So können auch größere Luftmengen für die Probenahme verwendet werden. Die Trocknung mit Phosphorpentoxyd hat keinen Einfluß auf das Analysenergebnis, wie durch Vergleichsuntersuchungen bewiesen werden konnte. Nach der Probenahme können in dem Adsorptionsrohr an schwefelhaltigen Bestandteilen S, H₂S, SO₂ (H₂SO₃) und SO₃ (H₂SO₄) vorliegen, ohne daß man aus den Mengenverhältnissen Rückschlüsse auf die Verteilung in der Atmosphäre ziehen könnte, da während und nach der Adsorption Reaktionen ablaufen, die von der jeweiligen Feuchtigkeit, Temperatur, Verweilzeit u. a. abhängig sind. Zur Bestimmung müssen diese Bestandteile im Wasserstoffstrom an einem Platinkontakt zu Schwefelwasserstoff reduziert werden. Zu diesem Zweck erhitzt man den Platinkontakt mit Hilfe eines Breitbrenneraufsatzes auf Rotglut. Der Kontakt soll sofort hinter dem Schliff liegen, da dieser selbst und die Überleitungsteile vom Adsorptionsrohr zum Kontaktrohr mindestens auf eine Temperatur von 360° C gebracht werden sollen. Erst jetzt beginnt man mit dem Aufheizen des Adsorptionsrohres etwa so, daß innerhalb von 5 bis 7 Minuten 380° C erreicht werden. Um eine gleichmäßige Beheizung zu erreichen, umschließt man das Adsorptionsrohr mit einem Kupferrohr, das die Füllung der ganzen Länge nach bedeckt und auf der Schliffseite etwas überragt. Das Kupferrohr selbst wird über seine ganze Länge mit einem Reihenbrenner beheizt. Für die Temperaturmessung enthält es einen

senkrechten Ansatzstutzen zur Aufnahme eines Stickstoffthermometers. Bei einer Temperatur von 380° C genügen 15 Minuten, um die schwefelhaltigen Bestandteile quantitativ auszutreiben.

Es sei noch besonders vermerkt, daß alle elastischen Verbindungen, wie die Zuleitung von Wasserstoff oder die Ableitung von Schwefelwasserstoff in die Reagenslösung nur aus Polyäthylen und nicht etwa aus Gummi oder Mipolam bestehen dürfen.

Eichkurve.

Zur Ermittlung der Eichkurve füllt man in die Adsorptionsröhrchen auf der schiffabgewandten Seite 0,1 bis 0,6 ml Schwefelsäure entsprechender Normalität. Die Reduktion der Schwefelsäure erfolgt anschließend unter den gleichen Bedingungen wie bei der Schwefeldioxydbestimmung, also durch 15 Minuten währende Beheizung des Kontaktes und des Adsorptionsrohres auf 700 bis 900° bzw. 380° C. Bestimmt man die Anfärbung mit 50 ml Reagenslösung (Makrofritte), so werden Schwefelsäuremengen benötigt, die 20 bis 200 µg Schwefeldioxyd äquivalent sind; bei Verwendung von 5 ml Reagenslösung (Mikrofritte) entsprechend weniger, also 2 bis 20 µg Schwefeldioxyd. Durch die einzelnen Meßpunkte (s. Tabelle 3) läßt sich eine Gerade ziehen, die folgende Funktionen erfüllt:

A. Makrofritte $C_A = E_A \cdot 281 \mu\text{g SO}_2$,

B. Mikrofritte $C_B = (E_B - Bl) \cdot 29,5 \mu\text{g SO}_2$,

$Bl = \text{Blindwert} = 0,010$.

Tabelle 3. Eichwerte durch Reduktion von Schwefelsäurelösungen.

A. Vorlage: 50 ml Reagenslösung in Makrofritte.

Normalität	ml H ₂ SO ₄	µg SO ₂ berechnet	Extinktion E_A^*	µg SO ₂ gefunden C_A^*
$\frac{1}{100}$	0,10	32,0	0,118 ± 0,001	33,2 ± 0,3
$\frac{1}{100}$	0,20	64,1	0,232 ± 0,004	65,2 ± 1,1
$\frac{1}{100}$	0,30	96,1	0,352 ± 0,004	98,9 ± 1,1
$\frac{1}{100}$	0,40	128,1	0,437 ± 0,005	122,7 ± 1,4
$\frac{1}{100}$	0,60	192,2	0,685 ± 0,004	192,3 ± 0,6

B. Vorlage: 5 ml Reagenslösung in Mikrofritte.

Normalität	ml H ₂ SO ₄	µg SO ₂ berechnet	Extinktion E_B^*	µg SO ₂ gefunden C_B^*
$\frac{1}{1000}$	0,10	3,20	0,124 ± 0,008	3,36 ± 0,24
$\frac{1}{1000}$	0,20	6,41	0,224 ± 0,012	6,31 ± 0,36
$\frac{1}{1000}$	0,30	9,61	0,335 ± 0,014	9,58 ± 0,41
$\frac{1}{500}$	0,20	12,8	0,439 ± 0,014	12,65 ± 0,41

* Durchschnittlicher Fehler bei mehreren Parallelbestimmungen.

Berechnung der SO_2 -Menge (gefunden) aus der Extinktion:

$$A. C_A = E_A \cdot 281 \cdot \mu\text{g SO}_2;$$

$$B. C_B = (E_B - 0,010) \cdot 29,5 \mu\text{g SO}_2.$$

Schichtdicke: 1 cm; Vergleichslösung: Wasser; Filter: S 57.

Die Eichkurve unter Benutzung der Mikrofritte zeigt also eine etwas geringere Neigung als diejenige, die mit einer Makrofritte aufgestellt wurde. Abweichungen zwischen den Parallelwerten sind naturgemäß bei der Mikrofritte größer als bei der Makrofritte. Die Reproduzierbarkeit der Schwefeldioxydbestimmung an und für sich ist aber wesentlich besser, als aus den in Tabelle 3 angegebenen Fehlern zu ersehen ist; denn bei der Eichung sind durch die Einstellung, Verdünnung und Abfüllung der Schwefelsäurelösungen Fehlermöglichkeiten gegeben, die bei der Schwefeldioxydbestimmung nicht auftreten.

Reproduzierbarkeit der Analysenwerte.

Um ein Kriterium für die Reproduzierbarkeit von Analysenwerten bei der Luftuntersuchung zu erhalten, wurden Paralleluntersuchungen von Luft und schwefeldioxydangereicherter Luft ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei parallelgeschaltete Adsorptionsröhrchen über ein T-Stück mit einer gemeinsamen Ansaugleitung verbunden. Dadurch erhält man in den abgezweigten Leitungen gleiche Luftverhältnisse, die auch dann gleiche Schwefeldioxydkonzentrationen anzeigen müssen, wenn bei den parallelgeschalteten Adsorptionsröhrchen mit verschiedenen Luftmengen und Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet wird, voraus-

Tabelle 4. Parallelbestimmungen von SO_2 in Luft und SO_2 -angereicherter Luft.

I. Bestimmung			II. Bestimmung			Abweichung vom Mittelwert	
l Luft	Strömungs- geschwindig- keit l/h	$\mu\text{g SO}_2/\text{l}$	l Luft	Strömungs- geschwindig- keit l/h	$\mu\text{g SO}_2/\text{l}$	μg	%
10,0	30,3	2,08	19,8	60,0	2,13	$\pm 0,03$	$\pm 1,4$
13,2	58,6	0,425	6,5	28,9	0,432	$\pm 0,004$	$\pm 0,9$
15,9	34,8	0,057	27,8	59,2	0,059	$\pm 0,001$	$\pm 1,7$
110,0	62,0	0,065	104,5	59,0	0,057	$\pm 0,004$	$\pm 6,5$
13,9	60,4	1,72	15,0	65,2	1,75	$\pm 0,02$	$\pm 1,1$
30,4	86,8	0,277	29,5	84,4	0,267	$\pm 0,005$	$\pm 1,8$
28,5	81,4	0,325	29,0	83,0	0,344	$\pm 0,010$	$\pm 2,8$
24,9	57,5	0,293	38,5	88,8	0,312	$\pm 0,010$	$\pm 3,1$
25,4	56,5	0,178	39,2	87,0	0,179	$\pm 0,001$	$\pm 0,3$
25,1	57,8	0,335	38,4	88,7	0,318	$\pm 0,008$	$\pm 2,5$
19,73	47,4	0,399	18,1	43,4	0,403	$\pm 0,002$	$\pm 0,5$
20,7	47,8	0,441	19,1	44	0,446	$\pm 0,003$	$\pm 0,7$

gesetzt, daß auf beiden Seiten gleiche Zeiten für die Adsorption eingehalten werden. Die Meßwerte ergaben (s. Tabelle 4), daß die Reproduzierbarkeit von Analysenwerten weit besser ist, als bei der Eichung zu vermuten war. So zeigten sich bei Konzentrationen oberhalb $1\text{ }\mu\text{g SO}_2/\text{l}$ Schwankungen, die maximal bei $\pm 0,03\text{ }\mu\text{g SO}_2/\text{l}$ lagen. Unterhalb von $1\text{ }\mu\text{g SO}_2/\text{l}$ Luft kann man je nach Konzentration mit Schwankungen zwischen $\pm 0,005$ und $\pm 0,01\text{ }\mu\text{g SO}_2/\text{l}$ rechnen.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Atmosphäre wird eine Methode beschrieben, bei der dieses zunächst an Silikagel adsorbiert, anschließend im Wasserstoffstrom bei zirka 380°C ausgetrieben und an einem Platinkontakt bei 700 bis 900°C zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Dieser wird zusammen mit dem überschüssigen Wasserstoff in eine 2%ige Ammoniummolybdatlösung in 0,4-n Schwefelsäure eingeleitet. Der entstehende blauviolette Molybdänkomplex läßt sich kolorimetrisch unter Benutzung des Filters S 57 (Zeiss-Opton) auswerten. Das *Lambert-Beersche* Gesetz ist erfüllt. Durch Variation der Reagenslösungsmenge lassen sich Schwefeldioxydmengen von 1 bis $200\text{ }\mu\text{g}$ quantitativ bestimmen.

Die Adsorption kann mit Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 300 l Luft/h belastet werden, ohne daß ein Nachlassen der Adsorptionsfähigkeit befürchtet werden muß. Enthält die zu untersuchende Luftmenge mehr als 300 mg Wasser, so muß durch eine vorgeschaltete Phosphorpentoxydpatrone entfeuchtet werden. Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxydkonzentrationen in der Größenordnung von $0,01\text{ }\mu\text{g/l}$ Luft bereitet keine besonderen Schwierigkeiten.

Summary.

A method is described for the determination of sulfur dioxide in the atmosphere in which the gas is adsorbed initially on silica gel and then reduced to hydrogen sulfide on a platinum contact at 700 to 900°C . This product, together with the excess hydrogen is passed into a 2% solution of ammonium molybdate in 0.4 N sulfuric acid. The resulting blue-violet molybdenum complex can be evaluated colorimetrically with the aid of the S 57 filter (Zeiss-Opton). The *Lambert-Beer* law applies. If the quantity of the reagent solution is varied, amounts of sulfur dioxide from 1 to $200\text{ }\mu\text{g}$ can be measured quantitatively.—The adsorption can be undertaken at gas velocities up to 300 liters air per hour with no danger of incomplete adsorption. If the air being examined contains more than 300 mg of water, it should be dehumidified by passing it through a preliminary vessel charged with phosphorus pentoxide. There is no particular difficulty in determining quantitatively concentrations of sulfur dioxide of the order of $0.01\text{ }\mu\text{g}$ per liter of air.

Résumé.

On décrit une méthode pour le dosage du gaz sulfureux dans l'atmosphère pour laquelle celui-ci est d'abord adsorbé dans le silicagel, puis, finalement entraîné à 380° C dans un courant d'hydrogène et réduit en hydrogène sulfuré au contact de platine entre 700 et 900°. Ce dernier gaz, avec l'excès d'hydrogène est conduit dans une solution de molybdate d'ammonium à 2% dans l'acide sulfurique 0,4 N. Le complexe bleu-violet de molybdène formé peut se déterminer colorimétriquement par emploi du filtre S 57 (Zeiss Opton). La loi de *Lambert-Beer* est suivie. En changeant les quantités de réactif on peut doser de 1 à 200 µg de SO₂. L'adsorption peut être conduite avec des vitesses d'entraînement allant jusqu'à 300 l d'air à l'heure sans qu'il y ait à craindre une diminution du pouvoir adsorbant. Si la quantité d'air essayée contient plus de 300 mg d'eau, on doit d'abord la faire passer dans une cartouche à anhydride phosphorique pour la déshydrater. Le dosage de concentrations ayant un ordre de grandeur de 0,01 µg/litre d'air ne présente pas de difficultés particulières.

Literatur.

- ¹ M. Katz, Ind. Eng. Chem. **11**, 2450 (1941).
- ² A. R. Meetham, Atmospheric Pollution. London: Pergamon Press. 1952.
- ³ J. K. Fogo und M. Popowsky, Analyt. Chemistry **21**, 734 (1949).
- ⁴ M. Shepherd, Analyt. Chemistry **19**, 77 (1947).
- ⁵ H. Stratmann, Mitteilungen der Vereinigung der Großkesselbesitzer **23**, 396 (1953).
- ⁶ H. Roth, Mikrochem. **36/37**, 379 (1952).
- ⁷ J. K. Fogo und M. Popowsky, Analyt. Chemistry **21**, 732 (1949).

Laboratoire de Chimie générale de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

Séparation par chromatographie sur papier des oxyacides du phosphore.

Par

J.-P. Ebel.

Avec 8 figures.

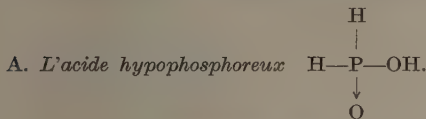
(Reçu le 1^{er} juillet 1954.)

Les méthodes chimiques de séparation et de dosage des oxyacides du phosphore sont laborieuses et insuffisantes surtout à l'échelle micro-analytique. Dans le groupe plus restreint des poly et métaphosphates, elles sont particulièrement imparfaites. Nous avons pensé que la chromatographie sur papier pouvait constituer une méthode de choix pour la séparation de ces composés. Appliquée avec succès à la chimie minérale, elle a donné d'excellents résultats dans la séparation des cations. Par contre les travaux relatifs à la séparation d'anions sont moins avancés.

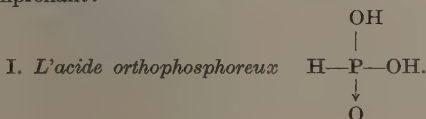
Aperçu sur la chimie des oxyacides du phosphore.

Un bref aperçu sur la structure des oxyacides du phosphore est nécessaire. Nous verrons en effet qu'il existe une relation assez nette entre cette structure et la position prise par ces composés sur le chromatogramme. Il nous paraît par ailleurs indispensable d'indiquer les progrès récents des connaissances dans le groupe complexe des phosphates condensés.

Les oxyacides du phosphore se classent de la manière suivante:

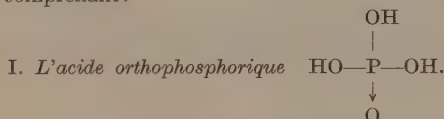


B. Les acides phosphoreux, dérivés de l'anhydride phosphoreux P_2O_3 et comprenant:



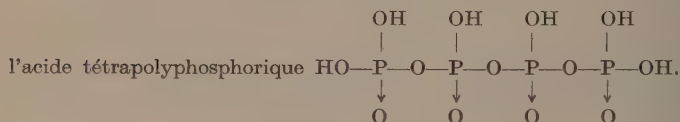
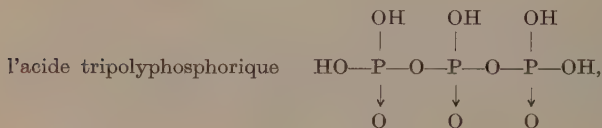
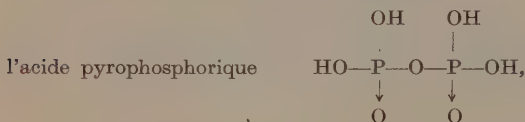


D. *Les acides phosphoriques*, dérivés de l'anhydride phosphorique P_2O_5 et comprenant:

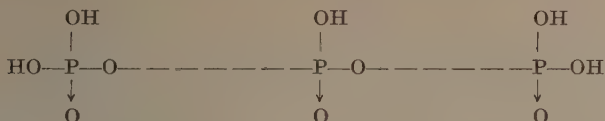


II. *Les acides phosphoriques condensés*. Il y a peu d'années encore, nos connaissances sur les phosphates condensés étaient très confuses. A la lumière des travaux récents (voir références bibliographiques dans la note⁹), ce groupe très complexe se subdivise en deux groupes:

1° *Les acides polyphosphoriques* (de structure linéaire). Les composés de ce groupe d'existence et de constitution certaines sont:



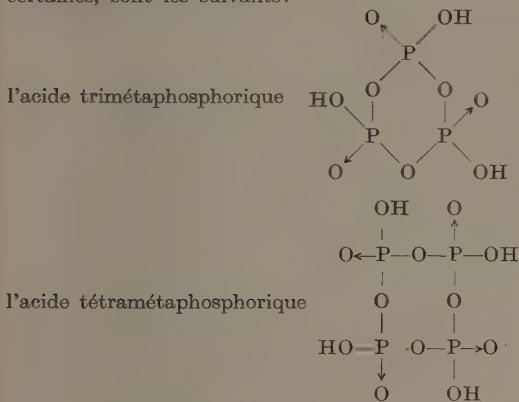
Les acides polyphosphoriques correspondant au sel de Graham. Il convient en effet de ranger parmi les polyphosphates le verre, soluble dans l'eau, connu sous le nom de sel de Graham. Les travaux modernes (bibliographie dans¹²) montrent que ce composé, longtemps considéré à tort comme un hexamétaphosphate cyclique (ce terme est encore employé commercialement) est en réalité constitué par un mélange non homogène de polyphosphates linéaires de longue chaîne:



les acides polyphosphoriques correspondant aux *sels de Maddrell et de Kurrol*.

Des travaux récents^{17, 20} attribuent à ces phosphates condensés de haut poids moléculaire, peu solubles dans l'eau, une structure polyphosphorique linéaire, comparable au sel de *Graham*, dont ils ne se distingueraient qu'à l'état solide par la disposition stérique différente des longues chaînes polyphosphoriques.

2° *Les acides métaphosphoriques* (de structure cyclique). Les deux seuls représentants de cette série, dont l'existence et la constitution sont absolument certaines, sont les suivants:



Un monométaphosphate PO_3Na et un dimétaphosphate $(\text{PO}_3\text{Na})_2$ ont été décrits, mais leur existence est très controversée.

Les composés étudiés.

Pour la séparation chromatographique, nous nous sommes limité aux sels de sodium suivants, dont nous indiquons soit le mode de préparation, soit l'origine:

A. *Hypophosphite de sodium* $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ (Schering).

B. *Sels des acides phosphoreux*.

I. *Phosphite acide de sodium* $\text{PO}_3\text{H}_2\text{Na}$: obtenu par neutralisation en présence d'hélianthine d'une solution d'acide phosphoreux (Union chimique Belge).

II. *Pyrophosphite de sodium* $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{Na}_2$: préparé selon la méthode d'*Amat*¹ par chauffage dans le vide à 150° pendant quatre heures du phosphite acide de sodium, préalablement desséché dans le vide. Le

produit obtenu renfermait encore de petites quantités de phosphite de sodium.

C. *Hypophosphate de sodium* $P_2O_6H_2Na_2$: préparé selon la méthode de *Cavalier* et *Cornec*⁶ par oxydation lente à l'air de bâtons de phosphore blanc incomplètement immergés dans l'eau. Après neutralisation par CO_3Na_2 , concentration et plusieurs recristallisations successives, le produit renfermait encore de petites quantités d'orthophosphate et de phosphite.

D. *Sels des acides phosphoriques.*

I. *Orthophosphate disodique* PO_4Na_2H , 12 H_2O (R. P. Prolabo).

II. *Phosphates condensés.*

1° *Polyphosphates.* Pyrophosphate tétrasodique $P_2O_7Na_4 \cdot 10 H_2O$ (Prolabo).

Tripolyphosphate de sodium $P_3O_{10}Na_5 \cdot 6 H_2O$: préparé par hydrolyse alcaline du trimétaphosphate de sodium selon la technique de *Thilo* et *Rätz*¹⁸ *.

Tétrapolyphosphate de sodium $P_4O_{13}Na_6$: préparé par hydrolyse alcaline du tétramétaphosphate de sodium selon la technique de *Thilo* et *Rätz*¹⁹.

Sel de *Graham*: a) préparé par chauffage du phosphate monosodique à 900° pendant 3 heures et refroidissement brusque du verre obtenu. Le produit ainsi préparé, soumis à la précipitation barytique en milieu acide selon *Jones*¹⁵, laissait 9% du phosphore en solution, dus à la présence de poly et métaphosphates de petit poids moléculaire. L'analyse chromatographique a effectivement montré la présence, à côté de trimétaphosphate, de petites quantités de pyro et tripolyphosphate.

b) Nous avons aussi utilisé le produit fourni sous le nom de «méta-phosphate de sodium» par les Etablissements Prolabo, dans lequel l'analyse chromatographique a également mis en évidence des impuretés de pyrophosphate, de tripolyphosphate et de trimétaphosphate.

2° *Métaphosphates.* Trimétaphosphate de sodium $P_3O_9Na_3 \cdot 6 H_2O$: préparé par chauffage du phosphate monosodique dans les conditions définies par *Jones*¹⁵ *.

Tétramétaphosphate de sodium $P_4O_{12}Na_4 \cdot 4 H_2O$: préparé à partir de l'acide phosphorique et de l'oxyde de cuivre selon la technique de *Warschauer*, en suivant les indications de *Boullé*⁵ *.

Techniques employées^{7, 9, 13}.

Les travaux relatifs à la séparation par chromatographie sur papier d'anions minéraux sont relativement peu nombreux et nous ont été

* Nous avons également disposé d'échantillons commerciaux de tripolyphosphate, de trimétaphosphate et de tétramétaphosphate de sodium qui nous ont été aimablement fournis par Monsanto Chemical Company (grâce à l'amabilité de Mr. *van Wazer*) et par Albright et Wilson LTD. (London).

peu utiles. C'est surtout de la technique de séparation chromatographique des esters organiques phosphoriques mise au point par *Hanes et Isherwood*¹⁴ que nous nous sommes inspirés.

1° *Dépôt de la goutte de solution sur la feuille de papier.* Une goutte d'à peu près 0,02 ml est placée à l'aide d'une micropipette sur le papier, à distance convenable du bord. La concentration des solutions est ajustée de manière à ne pas renfermer plus de 15 μg de P par 0,02 ml; la concentration optima est de 5 μg de P. On laisse sécher à la température ambiante.

2° *Méthodes de développement.* Les deux techniques de chromatographie ascendante et de chromatographie descendante permettent d'obtenir la séparation des oxyacides du phosphore. Mais avec le même solvant, la chromatographie ascendante nous a donné de belles taches ramassées, là où la chromatographie descendante avait tendance à donner des bandes allongées. Nous avons donc préféré la première méthode et tous les résultats donnés ici ont été obtenus par la technique de chromatographie ascendante.

Cette dernière technique a également l'avantage de nécessiter un dispositif extrêmement simple. Le papier, enroulé en un cylindre, est posé directement dans un cristallisateur contenant le solvant. L'ensemble est placé sous une cloche de verre étanche saturée de vapeurs d'eau et du solvant. Il convient d'éviter de trop grands écarts de température au cours de l'ascension du solvant. On laisse le front du solvant se déplacer jusqu'à 30 cm à peu près de la position initiale de la goutte. La durée nécessaire est de 16 à 24 heures selon la nature du solvant utilisé.

3. *Méthodes de révélation des taches.* Le papier est sorti de la cloche où le développement a eu lieu et séché à l'étuve à 70°. Les taches sont alors révélées par l'une des méthodes suivantes:

a) *Méthode de Hanes et Isherwood*¹⁴: Elle consiste à transformer les divers oxyacides du phosphore en phosphomolybdate que l'on réduit ensuite par H_2S en bleu de molybdène. Les taches apparaissent colorées en bleu. Ce procédé de révélation permet de distinguer encore nettement des taches renfermant 2 μg de phosphore. Il a l'inconvénient de donner des papiers très friables.

b) *Méthode de Wade et Morgan*²³: Elle consiste à pulvériser sur le papier successivement une solution de FeCl_3 et une solution d'acide sulfosalicylique. Les taches apparaissent en blanc sur un fond rouge.

4. *Les papiers employés et leur purification.* Nous avons employé les papiers Whatman n° 1 et 4. Mais nous avons retrouvé le phénomène déjà signalé par *Hanes et Isherwood*¹⁴ avec les esters phosphoriques: les deux papiers Whatman ne permettent une migration convenable des oxyacides du phosphore que s'ils ont été préalablement soumis à un lavage.

En effet si on utilise le papier Whatman tel quel, divers oxyacides du phosphore ne bougent pas du tout ou ne se déplacent que partiellement, laissant derrière eux de longues traînées. Pour *Hanes* et *Isherwood*, ce sont des traces de métaux alcalinoterreux et de métaux lourds contenus dans le papier qui seraient responsables des images défectueuses obtenues avec les papiers non lavés. Cet effet est entièrement supprimé par un lavage convenable du papier, d'abord avec acide chlorhydrique à 20%, suivi d'un lavage prolongé à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace de précipité au nitrate d'argent, puis avec une solution de 1 à 2% de 8-hydroxyquinoléine dans l'alcool à 50°, suivi de lavages avec l'alcool et l'eau distillée. Signalons que l'eau employée dans tous ces lavages doit être distillée dans des appareils en verre; l'eau distillée dans les appareils en cuivre contient des traces de ce métal suffisantes pour provoquer des migrations chromatographiques très défectueuses.

La plupart de nos chromatographies ont été réalisées sur papier Whatman n° 4. Le papier n° 1 donne des images quelquefois plus nettes, mais la progression des taches est plus lente. Tous les résultats présentés ici ont été réalisés avec papier n° 4.

5° *Mise au point des solvants.* Nous nous sommes limité à la mise au point de solvants miscibles. Ce sont les solvants à base d'alcools qui nous ont donné les meilleures séparations.

Pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de déshydrater les alcools par le sulfate de sodium anhydre, puis par le calcium en râpures.

Les mélanges alcool-eau, en quelque proportion qu'ils soient, ne donnent pas de séparation convenable des oxyacides du phosphore. Mais, comme *Hanes* et *Isherwood* l'avaient également remarqué avec les esters phosphoriques, il suffit d'y ajouter une petite quantité d'acide ou de base pour provoquer une amélioration considérable des résultats. Les images obtenues sont très différentes selon que l'on utilise des solvants à réaction acide ou alcaline.

A. Les solvants acides.

Nous avons obtenu de bonnes séparations avec les solvants acides suivants:

1° Isopropanol 75 ml + eau 25 ml + acide trichloracétique 5 g + ammoniacque (22° Bé) 0,2 ou 0,3 ml.

2° Ethanol 80 ml + eau 20 ml + acide trichloracétique 5 g + ammoniacque (22° Bé) 0,3 ml.

3° Butanol tertiaire 70 ml + eau 30 ml + acide picrique 4 g + ammoniacque (22° Bé) 0,2 ml.

Les différences entre ces trois solvants résident surtout dans la durée du chromatogramme. Pour un trajet du front du solvant de 30 cm,

il faut: 16 heures pour le solvant à base d'éthanol, 20 heures pour le solvant à base d'isopropanol, 30 heures pour le solvant à base de butanol tertiaire.

Le solvant à base d'éthanol est donc le plus rapide, mais il présente une tendance à donner des taches un peu allongées en bandes. Nous avons surtout utilisé le solvant à base d'isopropanol.

Remarques.

a) *Influence de la nature et de la quantité de l'acide.* En comparant les résultats obtenus avec les acides acétique, formique, trichloracétique, picrique et chlorhydrique, on constate que, d'une manière générale, les meilleures séparations sont obtenues avec les acides forts. Mais dans le cas des oxyacides du phosphore sensibles à l'action des acides, par exemple dans le cas des poly et métaphosphates, on est limité par l'hydrolyse produite par ces acides. Ceci nous a obligé d'écarter les acides minéraux, en particulier HCl.

Les acides organiques, tels que les acides acétique et formique, donnent des résultats satisfaisants; mais ce sont les acides organiques forts, comme les acides trichloracétique et picrique, qui donnent les meilleurs résultats. L'hydrolyse est quasiment éliminée s'ils sont employés en proportion convenable: dans le cas de l'acide trichloracétique, la concentration optima est de 5% avec le mélange isopropanol 75 ml + eau 25 ml.

b) *Influence de la quantité d'eau.* L'allure des chromatogrammes dépend beaucoup de la quantité d'eau contenue dans le solvant. D'une manière générale, plus la quantité d'eau augmente, plus les R_F^* de tous les oxyacides du phosphore augmentent. Mais ils tendent à devenir identiques; en d'autres termes, il n'y a plus de séparation.

C'est ainsi que pour le solvant de composition: isopropanol 60 ml + eau 40 ml + acide trichloracétique 5 g, l'ensemble des oxyacides de petit poids moléculaire est entraîné au même niveau. Seul le sel macroionique de *Graham* se déplace moins, mais il donne lui-même une longue traînée, que nous interprétons non comme une hydrolyse, mais comme une résolution des différents polyphosphates de poids moléculaires élevés variables qui sont les constituants de ce corps.

On peut d'ailleurs accentuer le phénomène en augmentant encore davantage la concentration en eau. Dans ce cas, les composés de petit poids moléculaire migrent avec le front du solvant et le sel de *Graham* finit par se détacher complètement de la ligne de départ. Ce résultat nous fait penser que des phosphates condensés de haut poids moléculaire,

* R_F = rapport de la distance parcourue par la substance à la distance parcourue par le solvant.

mais de longueur de chaîne différente, pourraient être différenciés par des solvants riches en eau.

Au fur et à mesure que la concentration en eau diminue, les séparations se font plus nettes. Mais à partir d'une certaine concentration, les taches

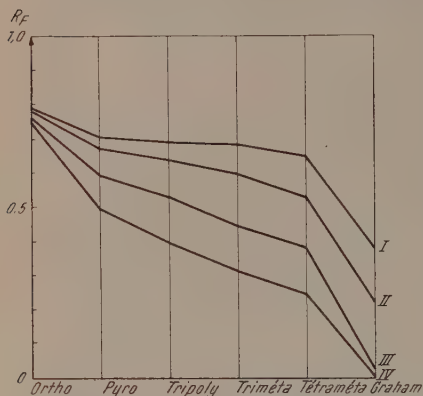


Fig. 1. Variations des R_F^* en fonction de la quantité d'eau dans les solvants:

- I. Isopropanol 60 ml — eau 40 ml — acide trichloracétique 5 g
- II. Isopropanol 65 ml — eau 35 ml — acide trichloracétique 5 g
- III. Isopropanol 75 ml — eau 25 ml — acide trichloracétique 5 g
- IV. Isopropanol 80 ml — eau 20 ml — acide trichloracétique 5 g

* Dans le cas de traînées, les R_F ont été calculés à partir de leur centre. C'est en particulier le cas du sel de *Graham* avec les solvants I, II et III.

sont tendance à s'allonger en traînées. Comme le montre la fig. 1, c'est la concentration en eau de 25% dans le système isopropanol-eau-acide trichloracétique qui donne l'image la plus sélective, tout en évitant le plus possible l'apparition de traînées¹³. Cependant cette image n'est pas encore tout à fait satisfaisante, les taches restant un peu allongées.

c) *Influence de l'addition de petites quantités d'ammoniaque.* Ce phénomène de traînée est supprimé lorsqu'on ajoute au mélange: isopropanol 75 ml + eau 25 ml + acide trichloracétique 5 g une petite quantité d'ammoniaque: les taches deviennent ramassées et nettes. De plus, dans le cas du mélange des divers phosphates, l'addition d'ammoniaque aux solvants acides a pour effet d'in-

fluencer très peu la migration de l'orthophosphate, tout en ralentis-

sant celle des autres phosphates, ce qui améliore leur séparation (fig. 2). Les meilleures séparations sont obtenues avec une concentration d'ammoniaque de 0,2 à 0,3%.

B. Les solvants alcalins.

Les solvants qui nous ont donné le plus de succès dans la série alcaline sont les suivants:

1° Isopropanol 40 ml + isobutanol 20 ml + eau 39 ml + ammoniaque (22° Bé) 1 ml.

2° Ethanol 30 ml + n-propanol 30 ml + eau 39 ml + ammoniaque (22° Bé) 1 ml.

3° Ethanol 30 ml + isobutanol 30 ml + eau 39 ml + ammoniaque (22° Bé) 1 ml.

Nous avons surtout utilisé le premier de ces solvants.

Remarques.

a) *Influence de la nature et de la quantité de base.* D'autres bases, telles que la pyridine, ne nous ont pas donné de résultats aussi satisfaisants que l'ammoniaque. Une concentration d'ammoniaque plus élevée que 1% dans les solvants précédents amène des perturbations dans la séparation des oxyacides du phosphore sensibles à l'action des alcalis: par exemple, le trimétaphosphate est hydrolysé en orthophosphate; le sel de Graham subit une décomposition jusqu'au stade trimétaphosphate.

b) *Influence de la quantité d'eau.* C'est un pourcentage de 40% d'eau qui donne les meilleurs résultats. Mais dans certains cas, on peut avoir intérêt à diminuer la quantité d'eau et à augmenter celle des alcools: les R_F sont alors diminués, mais les taches deviennent très nettes.

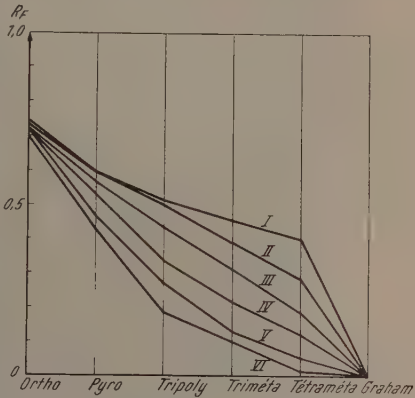


Fig. 2. Variations des R_F en fonction de la quantité d'ammoniaque dans les solvants:

I. Isopropanol 75 ml + eau 25 ml + acide trichloracétique 5 g.

I.	+	ammoniaque 22° Bé	0,0 ml
II.	+	—	0,1 ml
III.	+	—	0,2 ml
IV.	+	—	0,3 ml
V.	+	—	0,4 ml
VI.	+	—	0,5 ml

Résultats^{7, 9, 13, 21, 22}.

A. Chromatographie unidimensionnelle.

I. Avec solvants acides.

1° Liste des R_F obtenus.

Les solvants: 1° isopropanol 75 ml + eau 25 ml + acide trichloracétique 5 g + ammoniaque (22° Bé) 0,3 ml,

2° éthanol 80 ml + eau 20 ml + acide trichloracétique 5 g + ammoniaque (22° Bé) 0,3 ml,

3° butanol tertiaire 70 ml + eau 30 ml + acide pierique 4 g + ammoniaque (22° Bé) 0,2 ml,

ont donné les résultats indiqués ci-contre:

2° Séparations réalisables.

a) *Oxyacides du phosphore, à l'exclusion des acides poly et métaphos-*

	R_F		
	1	2	3
Hypophosphite	0,81	0,84	—
Phosphite	0,83	0,86	—
Pyrophosphite	0,83	0,86	—
Hypophosphate	0,38	0,48	—
Orthophosphate	0,79	0,80	0,76
Pyrophosphate	0,53	0,62	0,42
Tripolyphosphate	0,34	0,49	0,23
Trimétaphosphate	0,21	0,33	0,14
Tétramétaphosphate ...	0,13	0,16	0,07
Sel de Graham	0	0	0

phoriques^{21, 22}. Comme le montre la fig. 3, les hypophosphite, phosphite, pyrophosphite et orthophosphate se placent à un R_F sensiblement identique. Par contre, l'hypophosphate se détache nettement de tout ce groupe.

Les solvants acides décrits ne permettent donc pas la séparation des hypophosphite, phosphite, pyrophosphite et orthophosphate, mais réalisent aisément celle de l'hypophosphate de ces derniers.

b) *Ortho, poly et métaphosphates*^{7, 9, 13}. Les solvants acides décrits permettent une séparation sinon de l'ensemble des six phosphates faisant

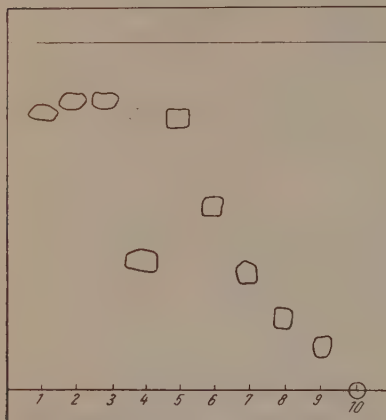


Fig. 3. Chromatographie unidimensionnelle avec le solvant acide n° 1. 1: hypophosphite — 2: phosphite — 3: pyrophosphite — 4: hypophosphate — 5: orthophosphate — 6: pyrophosphate — 7: tripolyphosphate — 8: trimétaphosphate — 9: tétramétaphosphate — 10: sel de *Graham*.

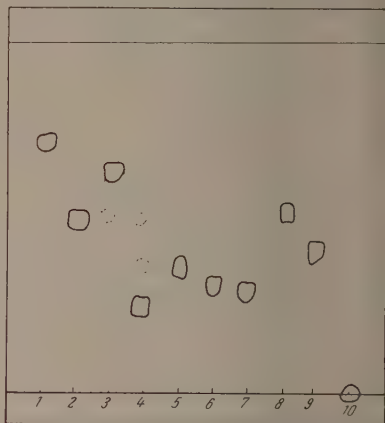


Fig. 4. Chromatographie unidimensionnelle avec le solvant alcalin n° 1. Mêmes symboles que dans la fig. 3.

partie de ce groupe, du moins de quatre d'entre eux (fig. 5). Une séparation parfaite est par exemple obtenue avec les mélanges suivants:
orthophosphate — pyrophosphate — trimétaphosphate — sel de *Graham*,
orthophosphate — pyrophosphate — tripolyphosphate — sel de *Graham*,
orthophosphate — pyrophosphate — tripolyphosphate — tétramétaphosphate.

La séparation de cinq phosphates ou de l'ensemble des six phosphates n'est pas parfaite, plusieurs taches empiétant l'une sur l'autre. Mais elle est cependant suffisante pour reconnaître la présence des divers constituants du mélange.

c) *Ensemble des oxyacides du phosphore*. Nous avons vu que la chromatographie unidimensionnelle avec solvant acide ne permet pas de réaliser la séparation des hypophosphite, phosphite et orthophosphate.

Elle permet par contre de séparer l'hypophosphate non seulement de ces derniers, mais également du pyrophosphate, des triméta et tétramétaphosphates et du sel de *Graham*, mais non du tripolyphosphate. Enfin plusieurs séparations de poly et métaphosphates sont possibles, mais non de la totalité des composés étudiés dans ce groupe (fig. 5).

3° Influence sur les R_F de la concentration des anions contenus dans la goutte déposée.

Alors que dans les essais précédents la teneur en phosphore de la goutte déposée était de l'ordre de $5\text{ }\mu\text{g}$, nous avons effectué des chromatographies avec des mélanges de sels où chacun se trouvait en quantités égales variant de 1 à $15\text{ }\mu\text{g}$. Avec $1\text{ }\mu\text{g}$ les taches sont à peine visibles. Avec $15\text{ }\mu\text{g}$ leur intensité de couleur est très forte, mais leur surface n'est pas encore trop élargie. Pour des concentrations plus fortes encore, le R_F reste voisin du chiffre obtenu avec $5\text{ }\mu\text{g}$, mais la surface des taches devient très grande, ce qui provoque des fusions de taches voisines. Pour de très fortes concentrations, le chromatogramme est perturbé, du fait de l'apparition de longues traînées.

De toute manière, il faut éviter que la concentration de chacun des produits dans la goutte déposée ne dépasse 15 à $20\text{ }\mu\text{g}$ de phosphore.

II. Avec solvants alcalins.

1° Liste des R_F obtenus.

Les solvants: 1° isopropanol 40 ml + isobutanol 20 ml + eau 39 ml + ammoniaque (22° Bé) 1 ml,

2° éthanol 30 ml + n-propanol 30 ml + eau 39 ml + ammoniaque (22° Bé) 1 ml,

3° éthanol 30 ml + isopropanol 30 ml + eau 39 ml + ammoniaque (22° Bé) 1 ml,

ont donné les résultats suivants (fig. 4):

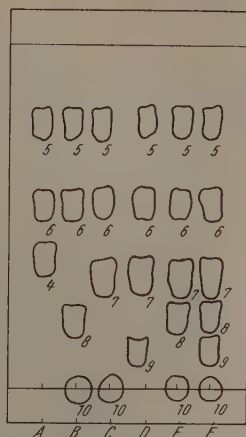


Fig. 5. Séparation de divers mélanges d'oxyacides du phosphore par chromatographie unidimensionnelle avec solvant acide. Mêmes solvants et mêmes symboles que dans la fig. 3.

A: Mélange orthophosphate — pyrophosphate — hypophosphate. B: Mélange orthophosphate — pyrophosphate — trimétaphosphate — sel de *Graham*. C: Mélange orthophosphate — pyrophosphate — tripolyphosphate — sel de *Graham*. D: Mélange orthophosphate — pyrophosphate — tripolyphosphate — tétramétaphosphate. E: Mélange orthophosphate — pyrophosphate — tripolyphosphate — trimétaphosphate — sel de *Graham*. F: Mélange orthophosphate — pyrophosphate — tripolyphosphate — trimétaphosphate — tétramétaphosphate — sel de *Graham*.

	R_F		
	1	2	3
Hypophosphite	0,72	—	0,75
Phosphite	0,49	—	0,49
Pyrophosphite	0,64	—	0,66
Hypophosphate	0,25	—	0,21
Orthophosphate	0,36	0,45	0,39
Pyrophosphate	0,31	0,36	0,29
Tripolyphosphate	0,29	0,30	—
Trimétaphosphate	0,52	0,74	—
Tétramétaphosphate ...	0,41	0,61	—
Sel de <i>Graham</i>	0	0	—

2° Les séparations réalisables.

a) *Oxyacides du phosphore à l'exclusion des acides poly et métaphosphoriques*^{21, 22}. Comme on le voit (fig. 6) l'emploi des solvants alcalins permet d'obtenir une séparation très nette des 5 anions suivants: hypophosphate — phosphite — pyrophosphite — orthophosphate — hypophosphate.

Le pyrophosphite a toujours donné une tache suivie d'une légère trainée s'étendant jusqu'au niveau du phosphite. Ce fait s'interprète aisément puisque le pyrophosphite de sodium que nous avons préparé renfermait toujours des traces de phosphite.

b) *Ortho, poly et métaphosphates*^{7, 9, 13}. Les solvants alcalins ne permettent la séparation complète que de trois phosphates sur les six étudiés (fig. 6). Une séparation parfaite est par exemple obtenue avec les mélanges suivants:

trimétaphosphate — orthophosphate — sel de *Graham*,
 trimétaphosphate — pyrophosphate — sel de *Graham*,
 trimétaphosphate — tripolyphosphate — sel de *Graham*,
 tétramétaphosphate — tripolyphosphate — sel de *Graham*.

Avec les solvants alcalins, les ortho, pyro et tripolyphosphates sont mal séparés.

c) *Ensemble des oxyacides du phosphore*. La chromatographie unidimensionnelle avec solvant alcalin permet donc de réaliser la séparation parfaite des hypophosphite, phosphite, orthophosphate et hypophosphate, donnant ainsi un résultat bien meilleur que celui obtenu avec solvant acide. Dans le groupe des poly et métaphosphates, les résultats avec solvant alcalin sont par contre moins bons qu'avec solvant acide. Quelques séparations y sont cependant possibles.

L'examen du tableau des R_F montre par ailleurs que diverses séparations entre composés du groupe des acides phosphoriques condensés et des autres oxyacides sont possibles. Mais signalons que l'hypophosphate

se place dans la même région que les pyro et tripolyphosphates, rendant ainsi leurs séparations impossibles (fig. 6).

B. Chromatographie bidimensionnelle.

I. Technique employée.

La séparation des oxyacides du phosphore est considérablement améliorée lorsque l'on associe les solvants acides et alcalins en chromatographie bidimensionnelle.

La méthode consiste à faire une première séparation en chromatographie unidimensionnelle avec l'un des solvants. On sèche alors le papier pour éliminer le premier solvant et on recommence une deuxième chromatographie unidimensionnelle avec le deuxième solvant, après avoir tourné le papier à angle droit.

Le séchage qui a lieu entre les deux chromatographies doit être fait à température ordinaire pour éviter tout risque d'hydrolyse par l'acide ou la base du premier solvant.

Nous avons essayé successivement les deux combinaisons:

a) d'abord solvant acide, puis solvant alcalin,

b) d'abord solvant alcalin, puis solvant acide.

La première solution nous a donné de très mauvais résultats.

La deuxième chromatographie en

milieu alcalin ne se fait pas normalement et on obtient de longues traînées. Ce phénomène est dû à l'acide trichloracétique ou picrique du premier solvant qui n'est pas éliminé et qui se combine avec l'ammoniaque du deuxième solvant, en perturbant la chromatographie.

La deuxième solution: solvant alcalin d'abord, solvant acide ensuite, nous a par contre donné de magnifiques images, l'ammoniaque du premier solvant pouvant entièrement être éliminée par séchage. Quelque soit le type de solvant acide ou alcalin employé, les chromatogrammes obtenus ont tous la même allure générale.

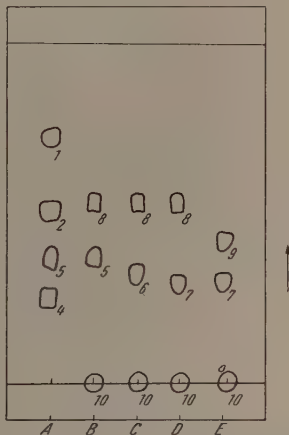


Fig. 6. Séparation de divers mélanges d'oxyacides du phosphore par chromatographie unidimensionnelle avec solvant alcalin. Même solvant et mêmes figures que dans la fig. 4.

A: Mélange hypophosphite — phosphite — orthophosphate — hypophosphate. B: Mélange trimétaphosphate — orthophosphate — sel de Graham. C: Mélange trimétaphosphate — pyrophosphate — sel de Graham. D: Mélange trimétaphosphate — tripolyphosphate — sel de Graham. E: Mélange tétramétaphosphate — tripolyphosphate — sel de Graham.

II. Résultats.

1° *Oxyacides du phosphore, à l'exclusion des poly et métaphosphates*^{21, 22}. Comme nous l'avons vu, une chromatographie unidimensionnelle en milieu alcalin est suffisante pour réaliser la séparation intégrale des 5 acides: hypophosphoreux, phosphoreux, pyrophosphoreux, hypophosphorique et orthophosphorique. La chromatographie bidimensionnelle

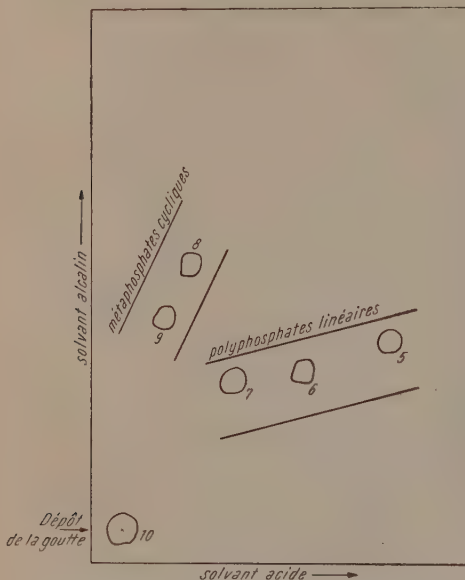


Fig. 7. Séparation des ortho, poly et métaphosphates par chromatographie bidimensionnelle. Solvant alcalin n° 1 et solvant acide n° 1. Mêmes symboles que dans la fig. 3.

est donc inutile dans ce cas particulier, d'autant plus que le pyrophosphite est, au cours des 2 chromatographies successives, quasi intégralement hydrolysé en phosphite.

2° *Ortho, poly et métaphosphates*^{7, 9, 13}. Comme on le voit (fig. 7), la chromatographie bidimensionnelle réalise la séparation intégrale des six phosphates étudiés. Les taches obtenues sont nettes et éloignées les unes des autres.

3° *Ensemble des oxyacides du phosphore*²². La chromatographie bidimensionnelle est nécessaire, si l'on veut séparer les poly et métaphosphates des autres oxyacides du phosphore. Comme on le voit (fig. 8), la séparation des acides hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique et des acides poly et métaphosphoriques est intégrale.

Les deux seules limitations de la méthode de séparation bidimensionnelle se trouvent d'une part avec le pyrophosphite, qui comme nous l'avons vu, est hydrolysé en phosphite, d'autre part avec l'hypophosphate qui donne une tache empiétant sur celle du tripolyphosphate.

Rapports entre la chromatographie et la structure des oxyacides du phosphore.

Un des résultats les plus intéressants de la chromatographie sur papier des oxyacides du phosphore est la relation très nette qui existe entre la position que ces corps occupent sur le chromatogramme et leur structure.

Cette relation est particulièrement nette à l'intérieur du groupe des phosphates condensés^{7, 9, 13}. Aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin, la famille des polyphosphates et celle des métaphosphates se placent dans des régions bien distinctes. Il est curieux de remarquer que cette position est inversée suivant l'acidité ou l'alcalinité du solvant. Avec les solvants acides l'orthophosphate et les polyphosphates linéaires (pyro et tripolyphosphates) se placent dans le haut du chromatogramme et les métaphosphates cycliques (triméta et tétramétaphosphates) dans le bas (fig. 3). Avec les solvants alcalins, ce sont les métaphosphates qui sont dans la partie supérieure et les polyphosphates dans la partie inférieure (fig. 4). La conjugaison de ces deux images inversées en chromatographie bidimensionnelle accentue encore cette répartition des deux groupes linéaire et cyclique dans deux zones bien distinctes (fig. 7).

A l'intérieur de chacun de ces groupes (polyphosphates et métaphosphates), les séparations se font en fonction du poids moléculaire, les substances se déplaçant de moins en moins au fur et à mesure

Dépôt
de la goutte

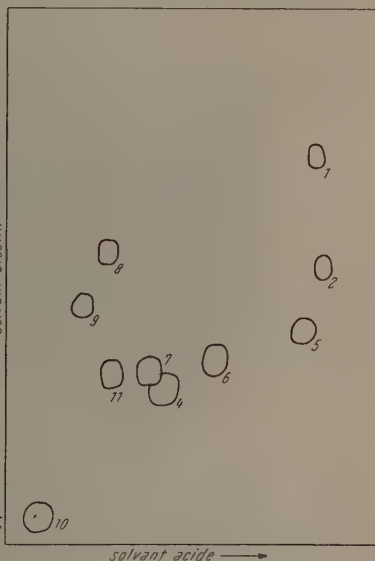


Fig. 8. Séparation de l'ensemble des oxyacides du phosphore par chromatographie bidimensionnelle. Solvant alcalin n° 1 et solvant acide n° 1. De 1 à 10: mêmes symboles que dans la fig. 3. 11: tétrapolyphosphate.

que le poids moléculaire augmente. A la limite, le sel de *Graham* dont le poids moléculaire est très élevé ne se déplace plus du tout.

Une relation semblable entre poids moléculaire et position sur le chromatogramme se retrouve chez les autres oxyacides du phosphore²². C'est ainsi que dans le chromatogramme avec solvant alcalin, l'acide hypophosphoreux PO_2H_3 migre le plus loin, suivi de l'acide phosphoreux PO_3H_3 , puis de l'acide orthophosphorique PO_4H_3 et enfin de l'acide hypophosphorique $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$. On voit que plus le poids moléculaire de ces composés est élevé, moins ils se déplacent.

Il est d'ailleurs remarquable que l'acide hypophosphorique se place, aussi bien avec solvant acide qu'avec solvant alcalin, dans le voisinage

des polyphosphates, entre l'acide tripolyphosphorique et l'acide pyrophosphorique, dont il est assez voisin par sa structure.

Cette relation entre poids moléculaire et position sur le chromatogramme n'est cependant pas absolument générale à l'intérieur des oxyacides du phosphore, puisque la position de l'acide pyrophosphoreux $P_2O_5H_4$, qui se place entre l'acide hypophosphoreux PO_2H_3 et l'acide phosphoreux PO_3H_3 est assez aberrante.

Mais, dans l'ensemble, cette relation se vérifie et la chromatographie bidimensionnelle sépare les divers oxyacides en trois groupes: 1° le groupe des acides à 1 atome de P: hypophosphite, phosphite et orthophosphate, 2° l'hypophosphate et le groupe des polyphosphates linéaires: acides pyro, tripoly (et tétrapolyphosphorique) et l'acide correspondant au sel de *Graham* et 3° le groupe des métaphosphates cycliques: acides triméta et tétramétaphosphoriques.

Il est intéressant de constater comme de petites différences dans la formule brute de deux composés amènent des variations importantes dans leur position sur le chromatogramme. C'est ainsi que le tripolyphosphate et le trimétaphosphate, qui ne diffèrent dans leur formule que par la perte d'un H_2O se placent dans des régions bien différentes. Ce fait montre bien que la chromatographie est très sensible à des différences d'arrangement stérique des atomes dans la molécule (chaîne et cycle).

Application.

Dans le cas des oxyacides du phosphore la chromatographie sur papier se révèle aussi comme une méthode permettant non seulement de simples séparations, mais capable également de donner des renseignements sur la structure des produits. Une tache nouvelle sur le chromatogramme n'indiquerait pas seulement la présence d'un corps nouveau, mais sa position par rapport aux autres composés de constitution bien définie donnera également une indication sur le groupe auquel il appartient.

1° *La position chromatographique du tétrapolyphosphate*^{7, 8, 11}. Une belle illustration en est fournie par le tétrapolyphosphate récemment préparé par *Thilo* et *Rätz*¹⁰ par hydrolyse alcaline du tétramétaphosphate. Nous avons reproduit ce mode de préparation et avons obtenu un produit qui soumis à notre technique de séparation chromatographique a donné une tache située dans le groupe des polyphosphates dans le prolongement des pyro et des tripolyphosphates, position tout à fait conforme à sa structure (fig. 8).

2° *Les mono et dimétaphosphates*^{7, 8, 11}. Nous avons reproduit divers modes de préparations décrits comme aboutissant à un mono ou un dimétaphosphate. Les produits obtenus soumis à la technique chromatographique n'ont fourni que les taches de poly et métaphosphates classiques.

Ce fait indique soit la non existence du mono et du diméthaphosphate en solution, soit une très grande instabilité.

Essai d'application quantitative^{7, 10}.

La chromatographie sur papier ayant donné lieu à de nombreuses applications quantitatives, nous avons recherché si la technique précédemment décrite était susceptible de servir à un dosage des oxyacides du phosphore.

I. Description de la technique.

Le principe de la technique employée est simple: il suffit de doser le phosphore contenu dans la tache, préalablement découpée et minéralisée.

1° Le volume de solution déposé sur la feuille est de 0,02 ml. Les solutions sont diluées de manière à ne pas renfermer plus de 20 μg de phosphore pour chacun des constituants du mélange contenu dans la prise de 0,02 ml.

2° Après exécution de la chromatographie et révélation des taches, on découpe une surface définie autour de chaque tache.

3° Minéralisation. — La surface découpée est minéralisée. La technique de minéralisation adoptée a été celle de *King*¹⁶ qui utilise 1 ml d'acide perchlorique à 60% additionné de 2 gouttes d'eau oxygénée ou d'acide nitrique concentré. Si au bout d'une demi-heure de chauffage à très petite flamme, la solution est encore brune, on réajoute quelques gouttes d'eau oxygénée ou d'acide nitrique et on recommence le chauffage.

Après refroidissement, on ajoute quelques ml d'eau distillée et l'on porte une demi-heure au bain-marie bouillant pour hydrolyser entièrement en orthophosphate. En effet, la minéralisation ainsi conduite a complètement détruit les matières organiques; mais n'a pas forcément transformé tous les composés phosphorés en orthophosphate. *Jones*¹⁵ signale par exemple que l'hydrolyse du sel de *Graham* se fait mal en présence d'acide concentré. De plus, on sait qu'au cours de la minéralisation, le chauffage peut provoquer, au contraire, la formation d'une certaine quantité de pyrophosphate. Une demi-heure d'ébullition en présence d'eau et d'acide provoque l'hydrolyse totale des différents phosphates condensés en orthophosphate.

4° Dosage du phosphore. — Pour le dosage du phosphore, nous avons adopté la technique de microdosage colorimétrique du phosphore de *Berenblum* et *Chain*³ qui permet de doser jusqu'à 0,5 μg de P.

II. Résultats.

Le résultat définitif s'obtient en déduisant du chiffre trouvé par dosage du phosphore dans la tache celui obtenu par dosage du phosphore

sur une surface déterminée du papier découpé en dehors des taches sur le même chromatogramme. Ce « blanc » est en général très faible, cependant suffisant pour introduire une erreur non négligeable surtout si de très petites quantités de phosphore sont dosées. Il oscille aux environs de $0,05 \mu\text{g}$ par cm^2 de papier lavé. Tous les résultats donnés ont été obtenus après déduction de ce « blanc ». Pour plus de simplicité, les résultats seront tous indiqués en quantités de P.

Les dosages que nous avons effectués se limitent à la série des poly et métaphosphates.

A. Séparation unidimensionnelle.

I. Contrôle avec un seul composé.

Le tableau suivant donne les résultats de dosages effectués après chromatographie unidimensionnelle de quantités croissantes d'orthophosphate avec le solvant acide: isopropanol 75 ml + eau 25 ml + acide trichloracétique 5 g + ammoniaque (22° Bé) 0,3 ml.

Phosphore initial en μg	Phosphore trouvé	Erreur	Erreur (compte tenu de la correction de 5 %)
3,27	3,01	— 8,0%	— 3,3%
6,55	6,11	— 6,8%	— 2,1%
9,82	9,40	— 4,1%	+ 0,5%
13,10	12,80	— 2,3%	+ 2,5%

Des dosages effectués avec d'autres poly ou métaphosphates ont donné des résultats comparables.

Comme on le voit, les erreurs sont relativement considérables. Elles sont particulièrement élevées avec les quantités de phosphate les plus faibles. Cela est vraisemblablement dû à l'erreur introduite par le « blanc » qui devient de plus en plus forte au fur et à mesure que le taux des composés phosphorés diminue.

Les chiffres trouvés étant systématiquement déficitaires, nous pensons raisonnable d'ajouter une correction systématique. Du tableau précédent, il résulte qu'avec une correction de 5% les erreurs sont réduites à ± 2 à 3% environ.

II. Dosage de mélanges de divers poly et métaphosphates.

Exemple: Mélange ortho, pyro, tripoly et tétramétaphosphates.

	Phosphore initial en μg	Phosphore trouvé	Erreur
Orthophosphate	9,82	9,62	— 2,2%
Pyrophosphate	4,17	4,13	— 0,7%
Tripolyphosphate	5,30	5,24	— 1,1%
Tétramétaphosphate . . .	7,50	7,67	+ 2,3%

Les résultats obtenus montrent également une perte au cours de la migration. En forçant systématiquement les résultats de 5%, l'erreur oscille autour de 2 à 3%.

B. Séparation bidimensionnelle.

En conjuguant le solvant alcalin: isopropanol 40 ml + isobutanol 20 ml + eau 39 ml + ammoniacque (22° Bé) 1 ml et le solvant acide: isopropanol 75 ml + eau 25 ml + acide trichloracétique 5 g + ammoniacque (22° Bé) 0,3 ml, les résultats suivants ont été obtenus après chromatographie de la totalité des poly et métaphosphates:

	Phosphore initial en μg	Phosphore trouvé + 5%	Erreur
Orthophosphate	6,55	6,40	— 2,3%
Pyrophosphate	8,35	8,01	— 3,8%
Triphosphosphate	5,30	5,08	— 4,1%
Trimétaphosphate	5,10	5,14	+ 0,8%
Tétramétaphosphate ...	7,50	7,66	+ 2,2%
Sel de <i>Graham</i> *	5,85	5,75*	— 1,6%

Les erreurs trouvées sont un peu plus élevées que dans le cas des chromatographies unidimensionnelles.

III. Discussion des résultats.

L'ensemble de ces résultats montre que, dans le cas des poly et métaphosphates, la chromatographie sur papier ne donne pas de résultats quantitatifs d'une précision extrême. Nous avons toujours dû appliquer une correction de 5% pour aboutir à des résultats donnant une erreur de l'ordre de $\pm 3\%$. Ce facteur s'est révélé tantôt trop faible, l'erreur réelle étant encore plus forte, tantôt trop fort lorsque les résultats tendaient vers le résultat théorique.

D'une manière générale les résultats obtenus étaient trop faibles. Ce fait est sans doute dû à des pertes au cours de la migration le long du papier. Si cette raison est la bonne, on doit trouver des erreurs par défaut plus fortes avec les substances ayant des R_F plus élevés. En gros, ce fait se vérifie. Mais d'autres causes d'erreur peuvent intervenir, telles que des légères transformations des phosphates l'un dans l'autre (par exemple une hydrolyse du triphosphosphate en pyrophosphate et ortho-

* Le sel de *Graham* utilisé renfermait des impuretés de poly et métaphosphates de petit poids moléculaire. La quantité indiquée est la quantité réelle déterminée d'après la méthode de *Jones*¹⁵. Le sel de *Graham* restant à sa position initiale, la correction de 5% n'a pas été appliquée.

phosphate ou une décomposition partielle du sel de *Graham*), surtout lors des deux traitements alcalin et acide successifs dans la chromatographie bidimensionnelle.

On peut conclure de cette étude que la chromatographie sur papier qui est une excellente méthode de séparation qualitative des oxyacides du phosphore n'en permet (du moins jusqu'à nouvel ordre) que des dosages semi-quantitatifs. Cependant, nous estimons qu'elle est susceptible, même à ce stade, de rendre des services appréciables.

Note.

Ce mémoire représente une mise au point d'ensemble de divers travaux que nous avons publiés précédemment^{7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 21, 22}.

Depuis la publication de notre première note relative à la séparation des ortho, poly et métaphosphates¹³ (juillet 1951), divers travaux ont paru, relatifs à la séparation par chromatographie sur papier de divers oxyacides du phosphore et réalisés indépendamment de nous.

Chromatographie sur papier des phosphates condensés.

1° *Ando, Ito, Ishii et Soda*² ont réalisé une séparation limitée à l'orthophosphate, au pyrophosphate et au «métaphosphate» (sel de *Graham*). 2° *Westman, Scott et Pedley*^{24, 25} séparent l'ensemble des phosphates condensés par une technique voisine de la nôtre. Mais ils décrivent une application quantitative par une méthode différente de la nôtre basée sur l'élution du phosphate du papier par un alcali. Les erreurs trouvées sont comparables aux nôtres. 3° *Grunze et Thilo*^{13 bis} ont repris notre technique de séparation chromatographique des poly et métaphosphates en y ajoutant quelques légères modifications et en donnant quelques exemples d'application.

Chromatographie sur papier des autres oxyacides du phosphore. *Bonnin et Süe*⁴ ont réalisé la séparation des phosphate, phosphite et hypophosphite.

Résumé.

La chromatographie sur papier permet de réaliser une séparation presque totale de l'ensemble des oxyacides du phosphore. Une chromatographie unidimensionnelle suffit pour séparer les hypophosphite, phosphite, orthophosphate et hypophosphate, tandis qu'une chromatographie bidimensionnelle est nécessaire pour séparer intégralement le groupe des poly et métaphosphates.

On constate une relation nette entre la structure de ces composés et leur position sur le chromatogramme. Après chromatographie bidimensionnelle, les oxyacides du phosphore se divisent en trois groupes:

1° le groupe des oxyacides à 1 atome de phosphore: hypophosphite, phosphite et orthophosphate; 2° l'hypophosphate et le groupe des polyphosphates linéaires: pyrophosphate, tripolyphosphate, tétrapolyphosphate et sel de *Graham*; 3° le groupe des métaphosphates cycliques: trimétaphosphate et tétramétaphosphate. A l'intérieur de chacun de ces groupes, les séparations se font en fonction du poids moléculaire, les substances se déplaçant de moins en moins au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

Une description est faite d'une application quantitative de cette technique de séparation chromatographique.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Papierchromatographie lassen sich Gemische der sauerstoffhaltigen Säuren des Phosphors fast vollständig trennen. Die eindimensionale Chromatographie ist für die Trennung von Hypophosphit, Phosphit, Orthophosphat und Hypophosphat hinreichend, während zweidimensionale Chromatographie für die vollständige Trennung der Poly- und Metaphosphate nötig ist. Eine deutliche Beziehung zwischen der Struktur dieser Verbindungen und der Stelle ihres Auftretens im Chromatogramm konnte festgestellt werden. Nach zweidimensionaler Chromatographie lassen sich drei Gruppen der Sauerstoffsäuren des Phosphors unterscheiden: 1. die Säuren mit einem Phosphoratom, und zwar Hypophosphit, Phosphit und Orthophosphat; 2. Hypophosphat und die Gruppe der linearen Polyphosphate, nämlich Pyrophosphat, Tripolyphosphat, Tetrapolyphosphat und Hexamethaphosphat; 3. die Gruppe der cyclischen Metaphosphate, und zwar Trimetaphosphat und Tetrametaphosphat. Innerhalb jeder dieser Gruppen erfolgt die Trennung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, wobei die einzelnen Substanzen nach Maßgabe des steigenden Molekulargewichtes wandern. Die quantitative Anwendung dieses chromatographischen Trennungsverfahrens wird beschrieben.

Summary.

An almost total separation of the oxyacids of phosphorus can be accomplished by chromatography on paper. A unidimensional chromatography suffices to separate hypophosphite, phosphite, orthophosphate, and hypophosphate, while a bidimensional chromatography is necessary for the complete separation of the group of the poly- and metaphosphates. It was noted that there is a relation between the structure of these compounds and their position on the chromatogram. After the bidimensional chromatography, the oxyacids of phosphorus divide into three groups: 1. the oxyacids with one atom of phosphorus: hypophosphite, phosphite, orthophosphate; 2. hypophosphate and the group of linear polyphosphates: pyrophosphate, tripolyphosphate, and *Graham's* salt; 3. the cyclic metaphosphates: trimetaphosphate and tetrametaphosphate. Within each of these groups, the separations are a function of the molecular weights, the substances moving less and less in proportion as the molecular weights increase.

A quantitative application of this technique of chromatographic separation is described.

Bibliographie.

- ¹ *M. L. Amat*, Ann. chim. phys. **24**, 289 (1891).
- ² *T. Ando, J. Ito, S. Ishii* et *T. Soda*, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, n° 1 (1952).
- ³ *I. Berenblum* et *E. Chain*, Biochemic. J. **32**, 295 (1938).
- ⁴ *A. Bonnin* et *P. Süe*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 960 (1952).
- ⁵ *A. Boullé*, Bull. soc. chim. France **17**, 213 (1942).
- ⁶ *J. Cavalier* et *E. Cornec*, Bull. soc. chim. France **5**, 1058 (1909).
- ⁷ *J. P. Ebel*, Thèse Doct. Sc. Phys., Strasbourg, Nov. 1951.
- ⁸ *J. P. Ebel*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 621 (1952).
- ⁹ *J. P. Ebel*, Bull. soc. chim. France **20**, 991 (1953).
- ¹⁰ *J. P. Ebel*, Bull. soc. chim. France **20**, 998 (1953).
- ¹¹ *J. P. Ebel*, Bull. soc. chim. France **20**, 1089 (1953).
- ¹² *J. P. Ebel*, Bull. soc. chim. France **20**, 1096 (1953).
- ¹³ *J. P. Ebel* et *Y. Volmar*, C. r. acad. sci., Paris **233**, 415 (1952).
- ^{13bis} *H. Grunze* et *E. Thilo*, Sitzungsber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin. Berlin: Akademie-Verlag. 1954.
- ¹⁴ *C. S. Hanes* et *F. A. Isherwood*, Nature **164**, 1107 (1949).
- ¹⁵ *C. T. Jones*, Ind. Eng. Chem. **14**, 536 (1942).
- ¹⁶ *E. J. King*, Biochemic. J. **26**, 292 (1932).
- ¹⁷ *E. Thilo*, Chem. Techn. **8**, 345 (1952).
- ¹⁸ *E. Thilo* et *Rätz*, Z. anorg. Chem. **258**, 33 (1949).
- ¹⁹ *E. Thilo* et *Rätz*, Z. anorg. Chem. **260**, 1255 (1949).
- ²⁰ *E. Thilo, G. Schulz* et *E. M. Wickmann*, Z. anorg. Chem. **272**, 182 (1953).
- ²¹ *Y. Volmar, J. P. Ebel* et *Y. Fawzi Bassili*, C. r. acad. sci., Paris **235**, 372 (1952).
- ²² *Y. Volmar, J. P. Ebel* et *Y. Fawzi Bassili*, Bull. soc. chim. France **20**, 1085 (1953).
- ²³ *H. E. Wade* et *D. M. Morgan*, Nature **171**, 529 (1953).
- ²⁴ *A. E. R. Westman* et *A. E. Scott*, Nature **168**, 740 (1951).
- ²⁵ *A. E. R. Westman, A. E. Scott* et *J. T. Pedley*, Chemistry in Canada, p. 35, oct. 1952.

Laboratoire de Chimie analytique. Institut de Chimie. Université de Nagoya, Japon.

Nouvelle méthode de dosage colorimétrique d'une très petite quantité de vanadium à l'aide de la formaldoxime.

Par

Motoharu Tanaka.

Avec 3 Figures.

(Reçu le 8 juillet 1954.)

En 1898, *Dunstan* et *Bossi*¹, au cours de leur recherche sur la formaldoxime, constatèrent que celle-ci fait colorer les ions ferriques, nickeliqes et manganiques. L'année suivante, *Bach*² démontrait que la formaldoxime, en milieu alcalin, fournit, avec les ions cuivriques, une combinaison présentant une coloration violette. *Bach* s'en tint au point suivant: avant de procéder à la recherche du cuivre par la formaldoxime, il convient d'éliminer les métaux de la famille du fer. Mais il n'alla pas plus loin.

Vingt ans plus tard, *Brenner*³ publiait un rapport sur l'application de la formaldoxime à la séparation du manganèse d'avec le nickel et le cobalt. Malheureusement, même les savants européens ignorèrent ce rapport pendant plus de dix ans. Avant *Brenner*, en 1913, *Hofmann* et *Ehrhardt* avaient publié une étude sur les complexes métalliques de la formaldoxime.

Plus tard, *Dénigès*⁴ et *Kahane*⁵ séparément, étudièrent la réaction colorée de la formaldoxime sur les métaux du groupe de fer, surtout le manganèse. Dès cette époque, on a recours à cette réaction pour doser le manganèse, soit dans les matières biologiques⁶, soit dans les eaux naturelles^{4, 7}.

A présent, on sait que la formaldoxime, en milieu alcalin, donne une coloration intense avec la solution des métaux lourds: manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre. Ce fait nous a incité à étudier la réaction de la formaldoxime avec le vanadium.

Comme nous l'avions prévu, la formaldoxime donne une coloration jaune qui est la plus intense, nous le croyons, parmi les réactions colorées du vanadium connues jusqu'à ce jour.

Préparation du réactif.

La formaldoxime se prépare aisément par simple action du formol sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. En 1891, *Scholl*, le premier, l'obtint à l'état pur. Toutefois, dans le but d'une analyse chimique, ce mode

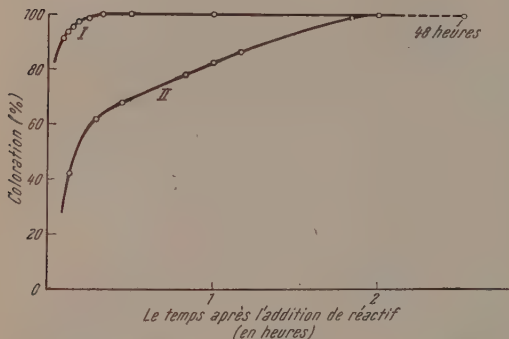


Fig. 1. La formation et la stabilité de Vanadium-Formaldoxime.

Concentration: $2 \mu\text{g V/ml}$. Température: 20°C .

I: On se sert du vanadium quadrivalent.

II: On se sert du vanadium pentavalent.

de préparation ne s'impose pas. *Kahane*, dans son ouvrage précité, décrit trois formules de préparation:

1° Dissolution de 2 g de sulfate d'hydroxylamine et 1 ml de solution commerciale de formol à 40% dans 50 ml d'eau (d'après *Dénigès*).

2° Dissolution de 46,6 g de sulfate d'hydroxylamine dans 100 ml d'eau environ, en ajoutant 30 g d'hydroxyde de sodium, puis après dissolution, par petites

portions et en agitant, 35 ml d'une solution de formol à 40%. Après 24 heures de repos, la liqueur est filtrée et son volume est porté à 500 ml (d'après *Brenner*).

3° Dissolution au bain-marie de 30 g de trioxyméthylène et de 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 150 ml d'eau (d'après *Dénigès*).

De ces trois formules, la première est la plus facile et la plus simple, recommandée par *Kahane* lui-même. On ne peut en effet préparer le réactif incolore que par cette formule. Dans notre présente recherche, nous nous sommes servi du réactif préparé suivant la première formule. Celui-ci est encore utilisable au bout d'un an.

Solution standard.

On dissout le vanadate d'ammonium dans l'eau distillée et le titre de cette solution est ensuite fixé par la méthode volumétrique précédemment publiée par l'auteur¹¹.

Expériences préliminaires.

Avant d'entreprendre notre recherche analytique, nous avons étudié l'état du vanadium donnant une coloration avec la formaldoxime.

La coloration jaune ne se forme que lentement si l'on ajoute la formaldoxime dans une solution ammoniacale contenant du vanadium pentavalent. Mais le vanadium quadrivalent se colore plus rapidement avec la formaldoxime en milieu alcalin. Ce n'est donc pas le vanadium pentavalent mais le vanadium quadrivalent qui forme un complexe coloré avec la formaldoxime. Comme la formaldoxime est un réducteur, même le vanadium pentavalent peut donner une teinte égale en se réduisant en quadrivalent, bien qu'il faille attendre pendant deux heures pour produire la coloration maxima (fig. 1).

Quand on examine au «spectrophotomètre Beckman DU» une solution de la vanadium-formaldoxime, on obtient la courbe d'absorption donnée dans la figure 2. Le maximum d'absorption de ce composé se trouve au voisinage de 400 m μ , et log ϵ est près de 3,77. ϵ exprime l'extinction moléculaire calculée par l'équation familière:

$$\epsilon = \frac{\log I_0/I}{c \cdot d},$$

où c est la concentration moléculaire de la solution étudiée et d est l'épaisseur en cm de la cuvette employée.

En comparaison de cette coloration, nous donnons dans le tableau I les extinctions moléculaires des autres composés colorés de vanadium. On voit par ce tableau que, parmi toutes les autres, la coloration de vanadium-formaldoxime est la plus sensible.

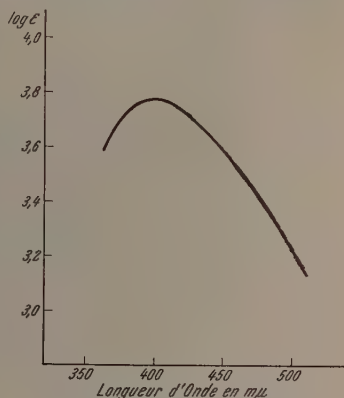


Fig. 2. Spectre d'absorption de Vanadium-Formaldoxime.

Tableau I. Comparaison de diverses méthodes de dosage colorimétrique du vanadium.

Réactifs	Extinction Moléculaire (10 ⁻³)	Longueur d'onde (mμ)	Bibliographie
Formaldoxime	5,9	410	
Oxine-Alcool amylique	4,6	475	(8)
Oxine-Chloroforme	3,1	550	(9)
Phosphotungstate	1,7	400	(10)
	2,4	400	(11)
Eau oxygénée	0,29	450	(10)

Facteurs influençant la coloration.

1° Excès de réactif:

Nous avons étudié d'abord l'influence de l'excès de formaldoxime sur la coloration. Le tableau 2 nous montre les résultats: 1 ml de formaldoxime est suffisant pour 33 μ g de vanadium et on ne perçoit aucun effet de son excès au moins jusqu'à 5 ml.

Tableau II. Influence de la quantité de formaldoxime.

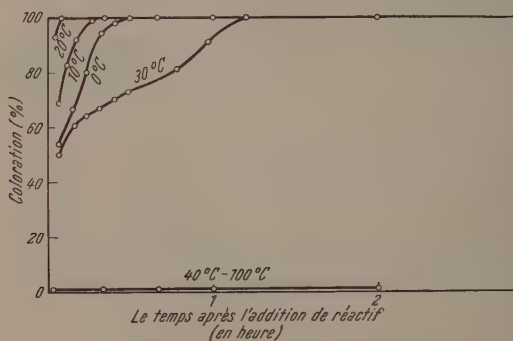
V présent: 33,0 μ g.

Quantité de Formaldoxime en ml	Vanadium trouvé en μ g
5	33,0
3	33,2
2	33,1
1	32,9
0,5	30,5
0,25	13,2

Le vanadium quadrivalent se colore avec la formaldoxime en milieu alcalin. Nous nous sommes servi d'ammoniaque pour alcaliniser la solution. L'alcalinité ne donne aucun changement de la coloration du vanadium.

2° Température:

Quand on chauffe au bain-marie bouillant la solution de vanadium-formaldoxime, une décoloration se produit dans l'espace d'une minute. La stabilité et la rapidité de la coloration sont en effet différentes selon la température de la solution. Mais la figure 3 nous fait connaître qu'à la température ordinaire,

Fig. 3. Influence de la température sur la coloration. Concentration: 2 μ g V/ml.

entre 10° et 20° C, la coloration atteint son maximum 15 minutes après l'addition des réactifs et qu'elle ne diminue jamais en deçà de 24 heures.

3° Diverses substances:

Notre recherche approfondie a pour but d'étudier l'influence de diverses substances sur la coloration de vanadium. Nos résultats sont inscrits ci-dessous.

Les substances sont convenablement divisées en six groupes:

1^{er} groupe: La présence de plus d'un gramme par 100 ml ne gêne pas le dosage.

NH_4Cl , Formiate, NaCl , KNO_3 , KI , KBr , Acétate, K_2SO_4 , Oxalate, NaF , NH_4SCN , Cd , Zn .

2^{ème} groupe: La présence de 1—0,1 g par 100 ml ne gêne pas le dosage. Tartrate, Phosphate, Hydrazine, SiF_6 , CN .

3^{ème} groupe: La présence de 100—10 mg par 100 ml ne gêne pas le dosage. Citrate, Molybdate, Cu (Complexé par CN), Tungstate.

4^{ème} groupe: La présence de 10—1 mg par 100 ml ne gêne pas le dosage. Borate.

5^{ème} groupe: La présence de 1—0,1 mg par 100 ml ne gêne pas le dosage. Cr (Complexé par acide tartrique), Ti (Complexé par acide tartrique).

6^{ème} groupe: La présence d'une quantité inférieure à 0,1 mg par 100 ml gêne le dosage en donnant une fausse coloration.

Fe , Mn , Co , Ni .

Pour procéder avec succès par cette méthode il faut à l'avance séparer le vanadium d'avec le fer, le cobalt et le nickel. Dans notre recherche, nous avons employé la méthode récemment présentée par *Talvitie*⁹: on extrait d'abord l'oxinate de vanadium et de fer etc. avec le chloroforme à pH 4,0 ensuite on a recours à une solution tampon de pH 9,4 pour extraire seulement le vanadium de la couche de chloroforme.

Mode opératoire.

Fondre l'échantillon à l'aide du carbonate de sodium; extraire la masse fondue en employant l'eau distillée. Réduire le manganate, s'il existe, avec de l'eau oxygénée et filtrer le résidu demeuré insoluble. Avec l'acide sulfurique (4 N), neutraliser le liquide filtré; en contrôler le pH à 4,0 à l'aide d'une solution tampon d'acétate-acide acétique. Extraire, dans une ampoule à décantation, le vanadium et le fer etc. avec 5 ml de chloroforme contenant 0,1% d'oxine. Continuer l'extraction jusqu'au moment où l'on n'observe aucune coloration dans la couche de chloroforme.

Après addition de solution tampon de pH 9,4 (NH_4NO_3 — NH_4OH) à l'ensemble de l'extrait de chloroforme, agiter vigoureusement pendant 1 minute et séparer la couche aqueuse contenant le vanadium. Répéter cette opération encore une fois. Evaporer à sec toute la couche aqueuse au bain-marie deux fois: la première fois avec 1 ml d'acide nitrique concentré et 5 mg de persulfate d'ammonium; la deuxième fois avec 2 ml d'acide chlorhydrique 6 N pour détruire l'excès de persulfate.

Dissoudre le résidu avec 5 ml d'acide chlorhydrique 0,2 N. Y ajouter 5 mg de bisulfate de sodium et faire bouillir la solution pour chasser le gaz sulfureux. Après refroidissement de la solution (10—20° C), ajouter 2 ml de formaldoxime et alcaliniser la solution avec de l'ammoniaque. Porter le volume de la solution à 10 ml avec l'eau distillée. 15 minutes après, en mesurer l'absorbance à 410 $\text{m}\mu$ à l'aide du spectrophotomètre.

Argumentation.

Procédant ainsi on peut construire la courbe d'étalonnage bien droite: la loi de *Lambert-Beer* est suivie entre les concentrations 0 et $5\text{ }\mu\text{g}$ de vanadium par ml. Bien que *Talvitie* ait observé une diminution de l'absorbance par triple extraction, nous n'avons pas constaté ce phénomène dans notre cas. On pourrait l'expliquer en tenant compte de la réduction du vanadium qui aurait lieu probablement dans le cas de *Talvitie*. Comme on le sait bien, le vanadium quadrivalent ne donne pas d'oxinate à pH 4,0.

Exemples d'analyse.

Par le procédé décrit dans la section précédente, nous avons analysé les échantillons naturels, plantes, roches siliceuses et eau naturelle (tableau III). Quand on ajoute une quantité connue de vanadium à un échantillon, on la retrouve par écart absolu de $\pm 0,5\text{ }\mu\text{g}$.

Tableau III. Exemples d'analyse.

Echantillons	V ajouté en μg	V trouvé en μg
Eau minérale à Yukama (Préfecture de Gumma): 100 ml ..	—	19,1
	—	19,1*
Cendre d' <i>Athyrium decurrenti-alatum</i>	—	0,7
Makino: 200 mg	33,0	34,0
Diabase: 100 mg	—	15,2
200 mg	—	29,2
Serpentine: 500 mg	—	19,0*
	16,5	35,7

* Résultats par la méthode d'oxine-alcool amylique.

Nous ne voulons pas manquer de mentionner le nom de Monsieur le professeur *K. Sugawara* qui n'a cessé de nous encourager.

Résumé.

Là s'achève notre étude sur la coloration de vanadium quadrivalent avec la formaldoxime, et son application à l'analyse chimique. Cette coloration est la plus sensible parmi les réactions colorées de vanadium connues jusqu'à présent.

L'influence de l'excès du réactif et de la température ainsi que celle de diverses substances ont été étudiées. On peut sans inconvénients, réduire la quantité d'échantillon, le réactif employé étant d'une très grande sensibilité.

Zusammenfassung.

Die Farbreaktion von Vanadium (IV) mit Formaldoxim und ihre analytische Anwendung wurden untersucht. Sie ist unter den bisher bekannten Farbreaktionen des Vanadiums die empfindlichste. Der durch einen Überschuß an Reagens, durch die Temperatur und durch verschiedene Substanzen auf die Reaktion ausgeübte Einfluß wurde geprüft. Infolge der großen Empfindlichkeit des verwendeten Reagens läßt sich die Probemenge ohne Nachteil sehr gering halten.

Summary.

This completes our study of the coloration produced by quadrivalent vanadium with formaldoxime and its application in analytical chemistry. This color reaction is the most sensitive among those of vanadium discovered hitherto. The influence of the excess of the reagent, of the temperature, as well as that of various substances have been investigated. Since the reagent is so very sensitive, there is no disadvantage in reducing the size of the sample.

Bibliographie.

- ¹ *W. R. Dunstan et A. L. Bossi*, J. Chem. Soc., London 1898, 353.
- ² *M. A. Bach*, C. r. acad. sci., Paris 128, 363 (1899).
- ³ *C. Brenner*, Thèse, Zurich (1919). Cité par *E. Kahane* ⁵.
- ⁴ *G. Deniges*, C. r. acad. sci., Paris 194, 895 (1932).
- ⁵ *E. Kahane*, Ann. chim. anal. chim. appl. 17, 175 (1935).
- ⁶ *C. D. Sideris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 9, 445 (1937).
- ⁷ *M. Tanaka*, J. Earth Sciences 1, 119 (1953).
- ⁸ *K. Sugawara, M. Tanaka et H. Naito*, Bull. Chem. Soc. Japan 26, 417 (1953).
- ⁹ *N. A. Talvitie*, Analyt. Chemistry 25, 604 (1953).
- ¹⁰ *E. R. Wright et M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 9, 251 (1937).
- ¹¹ *M. Tanaka*, Bull. Chem. Soc. Japan 27, 11 (1954).

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen
und der Medizinischen Klinik der Universität Köln.

Beiträge zur Methylimidbestimmung.

3. Mitteilung:

Das Verhalten von Isopropyljodid gegenüber natriumthiosulfathaltigen und anderen Waschflüssigkeiten.

(Bemerkung zur Mikro-Glycerinbestimmung.)

Von

Fr. Franzen, K. Eysell und H. Hack.

(Eingelangt am 6. August 1954.)

In vorausgegangenen Mitteilungen^{1, 2} wurde unter dem Gesichtspunkt der Alkoxy- und Alkylimidbestimmung über die Umsetzung von dampfförmigem Methyl- und Äthyljodid mit wassergelöstem Natriumthiosulfat berichtet. Das Ausmaß dieser Umsetzung erwies sich abhängig von Konzentration, Menge und Temperatur der vorgelegten Natriumthiosulfatlösung sowie von der gleichzeitigen Anwesenheit bzw. Konzentration bestimmter ionisierter Verbindungen (z. B. Natriumchlorid, Cadmiumsulfat). Wegen der hierdurch bedingten, zum Teil recht erheblichen Analysendefizite mußte von der Verwendung natriumthiosulfathaltiger Waschflüssigkeiten bei Alkoxy- und Alkylimidbestimmungen abgeraten werden.

Bei der von Willstätter³ angegebenen, von Flaschenträger⁴ weiterentwickelten Glycerinbestimmung, die auf der Überführung des Glycerins in Isopropyljodid mittels Jodwasserstoffsäure beruht, verwendet Blix⁵ (Mikromodifikation) eine 5%ige Natriumthiosulfatlösung als Waschflüssigkeit. Es lag nun nahe, festzustellen, ob und inwieweit sich auch Isopropyljodid mit wassergelöstem Natriumthiosulfat umsetzt.

Die Versuchsanordnung war der in Mitt. 1 und 2 beschriebenen völlig gleich. Das Isopropyljodid wurde auf der Mikrowaage in kleinen dünnwandigen Glasphiolen eingewogen. Zusätzlich wurden andere für die Alkoxy- und Alkylimidbestimmung geeignete Waschflüssigkeiten, deren Verwendung mit Rücksicht auf die prinzipielle Gleichartigkeit der Verfahren auch für die Glycerinbestimmung in Frage kommt, bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Isopropyljodid untersucht. In Tabelle 1 ist aus Vergleichsgründen der Prozentsatz der Umsetzung mit Methyl- und Äthyljodid in Nebenspalten aufgeführt.

Tabelle 1. Das Verhalten von dampfförmigem Isopropyljodid (vergleichsweise auch Methyl- und Äthyljodid) gegenüber natriumthiosulfathaltigen und anderen Waschflüssigkeiten.

Waschflüssigkeit		C_3H_7J -Durchtritt				CH_3J -Durchtritt	C_2H_5J -Durchtritt
Art und Konzentration	Menge ml	Einwaage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittel %	Mittel %	Mittel %
Aqua bidest.	4	2,773 2,678	2,769 2,679	99,89 100,03	99,96		
5% Natriumthiosulfat	4	2,730 1,780 3,683	2,708 1,758 3,652	99,19 98,76 99,15	99,03	63,15	91,99
5% Natriumthiosulfat	0,5	3,280 2,310	3,273 2,303	99,78 99,69	99,73		
5% Natriumthiosulfat + + 0,5% Natriumcarbonat	4	2,990 2,899	2,975 2,878	99,16 99,23	99,19	63,77	92,04
40% Natriumthiosulfat	4	2,816 2,565	2,890 2,563	100,20 99,89	100,04		94,63
5% Natriumthiosulfat in gesättigter NaCl-Lösung	4	3,200 2,848	3,203 2,850	100,09 100,06	100,07	96,32	98,99
Phosphor in Aqua bidest.	4	2,195 1,790	2,191 1,793	99,81 100,16	99,99	100,01	100,08
10% Natrium- antimonyltartrat	4	2,491 3,075	2,493 3,072	100,07 99,90	99,98	99,99	99,90
5% Hydroxylaminchlor- hydrat (+ Na_2CO_3)	4	3,868 3,200	3,866 3,203	99,95 100,09	100,02	100,01	100,03
5% l-Ascorbinsäure	4	2,270 2,123	2,263 2,120	99,69 99,86	99,77	99,98	99,95

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, setzt sich das im Kohlendioxidstrom der Vorlage zugeleitete Isopropyljodid beim Durchtritt durch 4 ml einer 5%igen Natriumthiosulfatlösung zu etwa 1% mit dieser um. Verwendet man nach *Blix*⁵ zur Mikro-Glycerinbestimmung nur 0,3 ml*

* Auf Grund der in unserer I. Mitt.¹ besprochenen Schwierigkeit, den im Kohlendioxidstrom der Alkoxy- und Alkylimidbestimmung regelmäßig mitgeführten Jodwasserstoff vollständig zu eliminieren, halten wir die Verwendung von wenigstens 4 ml Waschflüssigkeit — am besten auf 2 Wäsker verteilt — für erforderlich.

einer 5%igen Natriumthiosulfatlösung als Waschflüssigkeit, so verringert sich das Ausmaß der Umsetzung derart, daß es in die Fehlerbreite der Methode fällt.

Wie obenstehender Tabelle ferner zu entnehmen ist, setzen sich die übrigen Waschflüssigkeiten (10%ige Natriumantimonyltartrat-, 5%ige sodaalkalische Hydroxylaminchlorhydrat- und 5%ige 1-Ascorbinsäurelösung), wie auch die von *v. Bruchhausen*⁶ hierbei verwandte Phosphorsuspension, erwartungsgemäß mit Isopropyljodid nicht um.

Bei subtiler Analysentechnik wird es möglich sein, das für Methyl-, Äthyl- und Propyljodid unterschiedliche Ausmaß der Umsetzung mit 5%igem wassergelöstem Natriumthiosulfat* zur konfigurationsmäßigen Unterscheidung dieser in entsprechenden Verbindungen** vorliegenden Alkylgruppen auszunutzen (s. auch 2. Mitt.²).

Zusammenfassung.

Unter Verwendung von in Phiolen eingewogenem reinem Isopropyljodid wurde das Ausmaß der Umsetzung mit wassergelöstem Natriumthiosulfat ermittelt. Dieses ist sehr gering.

Die konstanten, für Methyl-, Äthyl- und Propyljodid unterschiedlichen Umsetzungsverhältnisse können bei subtiler Analysentechnik zur Trennung von in entsprechenden Verbindungen vorliegenden Alkylgruppen verwendet werden.

Summary.

The extent of the reaction with sodium thiosulfate, dissolved in water, was determined by means of pure isopropyl iodide weighed into vials. The extent is very small. The constant relations, which differ for methyl-, ethyl-, and propyl iodide, can be used for separating the alkyl groups in the respective compounds, provided a subtile analytical technique is employed.

Résumé.

Par emploi d'iodure d'isopropyle pur pesé dans des fioles, on a déterminé les limites de la transformation avec le thiosulfate de sodium dissous dans l'eau. Celle-ci est faible. Les rapports de transformation constants, différents pour l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle et l'iodure de propyle, peuvent être utilisés par une technique analytique fine à la séparation des groupes alcoyles existant dans les composés correspondants.

* Es wird deshalb die 5%ige Natriumthiosulfatlösung (mit 0,5% Natriumcarbonatzusatz) vorgeschlagen, weil hierbei der mengenmäßige Unterschied in der Umsetzung des wassergelösten Natriumthiosulfats mit Methyl-, Äthyl- und Propyljodid am stärksten in Erscheinung tritt. Das Volumen von 4 ml solcher Waschflüssigkeit wird deshalb angegeben, weil es einmal zur Eliminierung von im Kohlendioxidstrom mitgeführtem Jodwasserstoff unbedingt erforderlich ist, anderseits aber auch, wie aus Tabelle I hervorgeht, das Ausmaß der festzustellenden Umsetzung mitgestaltet.

** Substanzen, die über Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel gebundenes Alkyl bzw. Glycerin enthalten.

Literatur.

- ¹ *Fr. Franzen, W. Hegemann und W. Disse, Mikrochem. 39, 277 (1952).*
- ² *Fr. Franzen, W. Disse und K. Eysell, Mikrochim. Acta [Wien] 1953, 44.*
- ³ *R. Willstätter und A. Madinaveitia, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2825 (1912).*
- ⁴ *B. Flaschenträger, Mikrochem., Pregl-Festschrift 89 (1929).*
- ⁵ *G. Blix, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 75 (1937).*
- ⁶ *F. v. Bruchhausen, Z. Unters. Lebensmittel 68, 32 (1934).*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen
und der Medizinischen Klinik der Universität Köln.

Beiträge zur Methyylimidbestimmung.

4. Mitteilung.

Thermische Zersetzung von Alkyljodid als Fehlerquelle der Mikro-Alkylimid-Bestimmung.

Von

Fr. Franzen, K. Eysell und H. Schall.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 6. August 1954.)

In vorausgegangenen Mitteilungen¹⁻³ wurde untersucht, inwieweit die in den Analysengang der Alkoxy- und Alkylimidbestimmung einzuschaltende Waschflüssigkeit als Minus- und Plusfehlerquelle in Frage kommt. Als Ursache für beachtliche Minusfehler ergab sich die Verwendung natriumthiosulfathaltiger Waschflüssigkeiten, da sich diese mit dem als Reaktionsprodukt der Bestimmung entstehenden Methyl-, Äthyl- bzw. Propyljodid umsetzen. Die hierdurch bedingten Analysendefizite lassen sich durch Verwendung geeigneter Waschflüssigkeiten¹⁻³ vermeiden.

Als weitere Fehlermöglichkeit kam für *Alkylimid*-Bestimmungen die hierbei erforderliche *Anwendung höherer Temperaturen* in Frage. Bekanntlich wird das Reaktionsgemisch — nach Abdestillation der Jodwasserstoffsäure in das Mittelstück — zur Spaltung der quaternären Ammoniumverbindung auf 200 bis 300 bis 400°* erhitzt. Es ergab sich nun die Frage, ob die Anwendung solcher Temperaturen nicht auch zu einer *thermischen Zersetzung* des *Alkyljodids* und damit zu einem entsprechenden Analysendefizit führe.

Zur Klärung des Sachverhalts wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: Reines, in Glasphiolen eingewogenes Alkyljodid (Methyl- und Äthyljodid) wurde nach Freisetzung mittels einer geeigneten Zertrümmerungs-

* Herzig und Meyer ^{6,7} :	200 bis 320°	Haas ¹¹ :	300 bis 360°
Busch ⁸ :	200 bis 300°	Slotta und Haberland ¹² :	300 bis 400°
Pregl ⁹ :	200 bis 300°	Lacourt ¹³ :	360 bis 380°
Edlbacher ¹⁰ :	300 bis 360°	Fierz-David u. Mitarb. ¹⁴ :	360 bis 400°
Friedrich ⁴ :	300 bis 360°	Roth ¹⁵ :	350 bis 360°

vorrichtung (s. 1. Mitt.¹) durch das von *Friedrich*^{4,5} angegebene Methylimid-Bestimmungsgerät geleitet und dabei das mit einem *Woodschen* Metallbad beheizte Siedekölbchen jeweils auf die zu untersuchende Temperaturstufe erhitzt. Die Differenz zwischen Einwaage und titrimetrisch ermitteltem Analysenergebnis entsprach der Menge thermisch zersetzten Alkyljodids. Um den Einfluß der Jodwasserstoffsäure und des bei Alkylimidbestimmungen zugegebenen Ammoniumjodids auf das Ausmaß der thermischen Zersetzung festzustellen, wurden Versuche ausschließlich mit Alkyljodiden und solche unter bestimmungsanaloger Zugabe von Jodwasserstoffsäure und Ammoniumjodid durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 1 und Abb. 1 wiedergegeben.

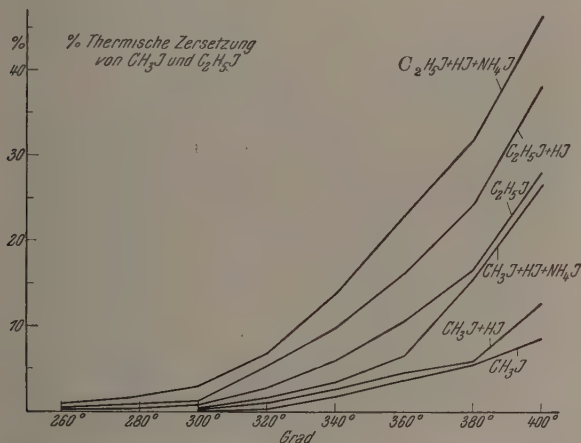


Abb. 1. Thermische Zersetzung des Alkyljodids (Methyl- und Äthyljodid) unter den Bedingungen der Alkylimid-Bestimmung.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, erleiden Methyl- und Äthyljodid unter den Bedingungen der Mikro-Alkylimid-Bestimmung eine mit steigenden Temperaturen wachsende thermische Zersetzung. Diese beginnt etwa bei 300°, nimmt jedoch für Äthyljodid mit steigender Temperatur stärker zu. In Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure und Ammoniumjodid ist das Ausmaß der Zersetzung jeweils größer als bei den lediglich mit Alkyljodiden durchgeführten Vergleichsanalysen.

Daß die für die betreffenden Temperaturstufen beobachteten Alkyljodidverluste auf eine thermische Zersetzung zurückgeführt werden dürfen, ergab sich unter Ausschluß anderer Fehlermöglichkeiten aus dem Nachweis der Zersetzungsprodukte. Während das als Zersetzungsprodukt der Alkyljodide entstandene Jod* leicht nachweisbar war,

* Zweifelsfrei bei jenen Analysen, bei denen das Alkyljodid ohne gleichzeitige Anwesenheit anderer Reaktionspartner (Jodwasserstoffsäure und Ammoniumjodid) der Temperatureinwirkung ausgesetzt war.

Tabelle 1. Thermische Zersetzung des Alkyljodids (Methyl- und Äthyljodid) unter den Bedingungen der Alkylimidbestimmung.

Thermische Zersetzung von Methyljodid.

Temperatur	Ohne Zugabe von Reagenzien					Bei Zugabe von HJ					Bei Zugabe von HJ + NH ₄ J				
	Einwaage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittelwert %	Therm. Zer- setzung %	Ein- waage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittel- wert %	Therm. Zer- setzung %	Ein- waage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittel- wert %	Therm. Zer- setzung %
300°	1,92 1,61	1,93 1,6013	100,52 99,46	99,99	0,01	1,83 2,252	1,8215 2,2554	99,53 100,1	99,81	0,19	1,81 1,82	1,8085 1,8229	99,11 100,15	99,63	0,37
320°	2,49 2,637	2,4795 2,631	99,57 99,75	99,66	0,34	2,01 2,7	1,982 2,6838	98,6 99,4	99,0	1,0	2,06 2,93	2,0252 2,8831	98,31 98,39	98,35	1,65
340°	1,72 3,49	1,6903 3,425	98,21 98,15	98,18	1,82	1,15 2,1	1,1211 2,048	97,49 97,51	97,5	2,5	1,59 2,15	1,52 2,0751	95,59 96,51	96,5	3,5
360°	1,81 1,45	1,7549 1,3868	96,95 95,37	96,26	3,74	1,54 2,15	1,4686 2,0751	95,36 96,51	95,93	4,07	1,26 1,7	1,1705 1,592	92,89 93,65	93,27	6,73
380°	2,57 2,06	2,4409 1,941	94,97 94,27	94,26	5,74	1,41 1,57	1,3285 1,4725	94,21 93,78	93,99	6,01	1,85 1,85	1,5325 1,606	82,83 86,81	84,82	15,18
400°	1,8 2,19	1,6531 1,9888	91,83 90,81	91,31	8,69	1,82 1,55	1,5788 1,3541	86,74 87,36	87,05	12,95	2,51 2,2	1,8141 1,6396	72,27 74,53	73,4	26,6

Thermische Zersetzung von Äthyljodid.

Temperatur	Ohne Zugabe von Reagenzien					Bei Zugabe von HJ					Bei Zugabe von HJ + NH ₄ J				
	Einwaage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittelwert %	Therm. Zer- setzung %	Ein- waage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittel- wert %	Therm. Zer- setzung %	Ein- waage mg	gefunden mg	gefunden %	Mittel- wert %	Therm. Zer- setzung %
260°	3,4 2,3	3,3836 2,2986	99,52 99,94	99,73	0,27	2,8 2,3	2,804 2,2761	100,14 98,96	99,55	0,45	1,75 2,12	1,7377 2,0969	99,29 98,91	99,1	0,9
280°	1,5 2,4	1,4961 2,3909	99,74 99,62	99,68	0,32	2,6 2,0	2,5852 1,9754	99,43 98,77	99,1	0,9	1,64 2,1	1,6125 2,0681	98,32 98,48	98,4	1,6

300°	2,31 3,0	2,2946 2,9709	99,33 99,03	99,18	0,82	2,01 3,3	1,9855 3,2479	98,78 98,42	98,6	1,4	2,08 3,31	96,87 97,05	96,96	3,04
320°	3,31 1,742	3,2125 1,6946	97,05 97,33	97,19	2,81	1,57 2,72	1,4725 2,5764	93,78 95,42	94,6	5,4	1,95 2,72	93,77 92,51	93,14	6,86
340°	1,94 2,11	1,817 1,9886	93,66 94,24	93,95	6,05	2,5 2,3	2,2435 2,0782	89,41 90,36	90,05	9,95	1,98 2,29	86,37 85,86	86,11	13,89
360°	1,57 2,8	1,3955 2,5177	88,88 89,92	89,4	10,6	2,86 2,58	2,4068 2,1492	84,15 83,3	83,72	16,28	1,93 3,05	76,09 77,73	76,91	23,09
380°	2,64 3,23	2,209 2,6791	83,67 82,94	88,3	16,7	2,49 1,93	1,8636 1,4686	74,84 76,09	75,46	24,54	2,98 1,11	68,17 67,99	68,08	31,92
400°	2,12 2,43	1,5161 1,7532	71,51 72,14	71,82	28,18	2,46 1,95	1,5452 1,1976	62,4 61,41	61,9	38,1	1,97 2,02	53,69 53,76	53,72	46,28

mußte auf die zusätzliche Identifizierung der anderseits gebildeten Kohlenwasserstoffe unter mikroanalytischen Bedingungen verzichtet werden.

1867 erhitzte *Butlerow*¹⁶ (in anderem Zusammenhang) bei rein qualitativen Versuchen Methyl- und Äthyljodid mit Jodwasserstoffsäure; er erhielt dabei Jod und Methan bzw. Äthan.

Die von uns gewonnenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten von *Ogg*¹⁷, der die Kinetik des thermischen Verhaltens von gasförmigem Methyl-, Äthyl- und Propyljodid bei Anwesenheit von Jodwasserstoff unter rein physikalisch-chemischen Gesichtspunkten eingehend untersucht hat. Nach *Ogg* lassen die Energieverhältnisse der beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionen den Unterschied zwischen den Zersetzungsquoten der reinen Alkyljodide und denen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jodwasserstoff theoretisch begründet erscheinen. Während im ersten Fall (unimolekulare Dissoziation) eine negative Wärmetönung gegeben ist ($RJ \rightarrow R + J - 43 \text{ kcal}$), gilt für die bimolekulare Reaktion die Formel $RJ + HJ \rightarrow RH + J_2 + 16 \text{ kcal}^*$; hierbei handelt es sich also um einen exothermen Vorgang. Den Beobachtungen *Oggs* zufolge ist aber diese Reaktion praktisch allein für die thermische Zersetzung von Methyl-, Äthyl- und Propyljodid bei Anwesenheit von Jodwasserstoff maßgebend.

Der höhere Zersetzungsgrad des Äthyljodids gegenüber Methyljodid steht nach *Ogg* in Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Schwingungsfrequenz der Kohlenstoff-Halogenverbindung bei Äthyl-

* Energiewerte nach Messungen von *Kistiakowski* und *Gershinowitz*¹⁸.

halogeniden im Vergleich zu den entsprechenden Methylhalogeniden geringer ist.

Wie aus obenstehenden Versuchsergebnissen hervorgeht, sollte die Anwendung höherer Temperaturen als 300° bei Mikro-Alkylimid-Bestimmungen vermieden werden, da stärkeres Erhitzen infolge thermischer Zersetzung von Alkyljodid zu beachtlichen Analysendefiziten führt. Daß die aus den Resultaten der Modellversuche gezogene grundsätzliche Schlußfolgerung auch für Substanzbestimmungen gilt, ergibt sich aus an verschiedenen Verbindungen (Codein, Cotarnin, Cocain, Narcotin, Atropin, Theobromin, Kreatin, Kreatinin; Novacain) durchgeführten Analysen, die bei Erhitzen auf 300° quantitative Ergebnisse, bei höheren Temperaturen entsprechende Defizite aufwiesen (Beispiele s. Tabelle 2)*.

Tabelle 2. Abhängigkeit des Analysenergebnisses der Alkylimidbestimmung von der zur Anwendung kommenden Temperatur.

	Bei Erhitzen auf 300°				Bei Erhitzen z. B. auf 360°			
	Einzelwert			Mittel	Einzelwert			Mittel
	Einwaage mg	gefunden mg	gefunden %	%	Einwaage mg	gefunden mg	gefunden %	%
Theobromin ($C_{11}H_{10}O_4$)(> NCH_3)	13,0 12,6	12,941 12,603	99,54 100,02	99,78	12,2 12,8	8,014 8,183	65,68 63,93	64,8
Cotarnin** ($C_5H_2O_2N_2$)(> NCH_3) ₂	21,1 24,2	21,029 24,286	99,66 100,35	100,0	23,2 19,1	22,944 18,208	96,75 95,33	96,09
Novocain ($C_9H_{10}O_2N$)N(C_2H_5) ₂ · HCl	12,5 10,2	12,416 10,184	99,32 99,84	99,58	15,8 11,6	9,476 7,038	59,93 60,67	60,3

* Vergleicht man die bei den Substanzanalysen (Tabelle 2) ermittelten Prozentsätze der thermischen Zersetzung mit denen der unter Verwendung von Alkyljodiden durchgeführten Modellversuche (Tabelle 1), so ergeben sich gewisse (für unsere Fragestellung nicht wesentliche) Unterschiede. Diese erklären sich vor allem auf Grund der Tatsache, daß sich die quaternären Ammoniumverbindungen der einzelnen alkylimidhaltigen Substanzen pro Temperaturstufe nicht im gleichen Ausmaß spalten; auf diese substanzgebundenen Unterschiede wird in anderem Zusammenhang in einer späteren Mitteilung noch eingegangen werden. Daneben spielt auch das Tempo des Kohlendioxidstroms eine Rolle; je langsamer die Blasenfolge, desto länger wird das freigewordene Alkyljodid der Temperatur im Siedekölbchen ausgesetzt. Bei den in Tabelle 1 und 2 angeführten Analysen entsprach die Geschwindigkeit des Kohlendioxidstroms den Arbeitsvorschriften der Fachliteratur (etwa 60 Gasperlen pro Minute).

** Die Methoxylgruppe des Cotarnins wurde hierbei außer acht gelassen: sie wurde bei 135° quantitativ erfaßt.

Für die Vermeidung eines durch thermische Zersetzung von Alkyljodid bedingten Analysendefizites ist die Kenntnis der im *Innern* des Siedekölbchens herrschenden Temperatur Voraussetzung. Nach den in der Fachliteratur gegebenen Arbeitsvorschriften erfolgt die Orientierung über die auf das Reaktionsgemisch angewandte Temperatur durch Messung der Temperatur des Heizbades. Dabei muß aber ein doppelter Umstand berücksichtigt werden, wie wir an Hand von Vergleichsmessungen der Kölbcheninnen- und der Heizbadtemperatur unter Verwendung von in das Siedekölbchen eingeführten Thermometern nachweisen konnten. Einmal ist die Art des Heizbades von Bedeutung; im Gegensatz zu dem häufig empfohlenen Kupferoxyd ist z. B. *Woodsches* Metall auf Grund seiner vorzüglichen Wärmeübertragung geeignet. Zum anderen muß zur völligen Übereinstimmung von Kölbcheninnen- und Heizbadtemperatur das Siedekölbchen bis zum Scheitel eingetaucht sein. Alle Temperaturmessungen erfolgen mit geeichten Thermometern unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur.

Während höheres Erhitzen als 300° zur thermischen Zersetzung des Alkyljodids führt, würden niedrigere Temperaturen unter Umständen eine nicht quantitative Spaltung der quaternären Ammoniumverbindung zur Folge haben. Bei den von uns hierzu untersuchten Verbindungen (Codein, Cotarnin, Cocain, Narcotin, Atropin, Theobromin, Kreatin, Kreatinin; Novocain) war für ein quantitatives Analyseergebnis ein Erhitzen auf 300° erforderlich.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt nicht nur das Ziel, von der Anwendung höherer Temperaturen als 300° abzuraten, sondern erbringt auch den Beweis, daß die Methylimidbestimmung unter Vermeidung erwiesener Fehlermöglichkeiten voll zufriedenstellende Analysenresultate ergibt. Dies darf im Hinblick auf Literaturstellen, die der Methylimid- im Gegensatz zur Methoxylbestimmung eine geringere Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit nachsagen, besonders betont werden.

Zusammenfassung.

Als weitere wesentliche Fehlerquelle der Alkylimidbestimmung wurde in Modell- und Substanzversuchen die thermische Zersetzung von Alkyljodid (Methyl- und Äthyljodid) nachgewiesen; unter Vermeidung von höheren Temperaturen als 300° erhält man quantitative Resultate.

Andererseits können niedrigere Temperaturen als 300° infolge unvollständiger Spaltung der quaternären Ammoniumverbindung ein nicht quantitatives Analyseergebnis bedingen. Auf die Übereinstimmung von Kölbcheninnen- und Heizbadtemperatur ist besonders zu achten.

Summary.

The thermal decomposition of alkyl iodide (methyl and ethyl iodide) was found to be an additional significant source of error in the determination of alkyl imide in model and material studies. When temperatures of more than 300° are avoided, quantitative results are obtained. On the other hand, temperatures below 300° may lead to non-quantitative results because of incomplete splitting of quaternary ammonium compounds. Special attention should be directed to agreement in the temperature of the interior of the flask and that of the heating bath.

Résumé.

Comme autre source d'erreur essentielle du dosage des alcoylimides, on a étudié sur modèles et sur substance, la décomposition thermique des iodures d'alcoyles (iodure de méthyle et iodure d'éthyle); en évitant des températures plus hautes que 300°, on obtient des résultats quantitatifs. D'un autre côté, des résultats pas quantitatifs, par suite de températures plus basses que 300°, sont la conséquence d'une décomposition incomplète du sel d'ammonium quaternaire. Il faut particulièrement veiller à la concordance de température entre le bain chauffant et les petits ballons.

Literatur.

- ¹ *Fr. Franzen, W. Hegemann und W. Disse*, Mikrochem. **39**, 277 (1952).
- ² *Fr. Franzen, W. Disse und K. Eysell*, Mikrochim. Acta [Wien], **1953**, 44.
- ³ *Fr. Franzen, K. Eysell und H. Hack*, Mikrochim. Acta [Wien], **1954**, 708.
- ⁴ *A. Friedrich*, Mikrochem. **7**, 195 (1929).
- ⁵ *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien: F. Deuticke. 1933.
- ⁶ *J. Herzig und H. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 319 (1894).
- ⁷ *J. Herzig und H. Meyer*, Mh. Chem. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).
- ⁸ *M. Busch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1565 (1902).
- ⁹ *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin: J. Springer. 1917.
- ¹⁰ *S. Edlbacher*, Z. physiol. Chem. **101**, 278 (1918).
- ¹¹ *P. Haas*, Mikrochem. **7**, 69 (1929).
- ¹² *K. H. Slotta und G. Haberland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 127 (1932).
- ¹³ *A. Lacourt*, Bull. soc. chim. Belgique **44**, 665 (1935).
- ¹⁴ *H. E. Fierz-David, E. Pfanner und F. Opplinger*, Helv. Chim. Acta **28**, 1463 (1945).
- ¹⁵ *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl. neu bearbeitet von *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1947.
- ¹⁶ *A. Butlerow*, Ann. Chem. **144**, 36 (1867).
- ¹⁷ *R. A. Ogg, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 526 (1934).
- ¹⁸ *Kistiakowski und Gershinowitz* zit. nach *Butlerow*¹⁶.

Institute of Medical Chemistry, Veterinary University, Vienna.

The Impact of Microchemistry on Analytical Research*.

By

Michael K. Zacherl.

(Received September 21, 1954.)

The importance of microchemistry has been discussed on various occasions and there is abundant printed material on this topic. Conforming to our era of rationalization, these previous discussions have dealt chiefly with the characteristic features of microchemical working methods, namely their inherent economy of time, material, and energy. The point most often made is the fact that the microchemists with their novel analytical methods were the first to open the way to the study of those materials which are available only in minute amounts. However, the possibility of working with small quantities exhibits its inestimable advantages also when ample amounts of material are at hand.

Up to the present, there has been no comprehensive presentation of the rapid development of microchemistry in the past five decades; there is as yet no all-embracing history of microchemistry. There may be some value however in considering the influence of this so modern trend in technique, and especially its effect on analytical chemistry. *Liebig* has been regarded as the founder of organic chemistry by some solely because of his methods of ultimate analysis, and this opinion is assuredly justified inasmuch as this procedure for the first time provided an accurate basis for studying organic substances and their reactions. Therefore, the eminent historical significance of organic ultimate analysis resides less in its purely methodical aspects, such as the determination of carbon and hydrogen, and its other fundamental analytical methods, than it does in the conclusions which may be drawn from the knowledge of the ultimate composition of the carbon compounds. In my opinion, aside from all savings accruing from the diminished scale of working, the importance of microchemistry similarly lies above all in the fact

* Lecture presented at the Symposium on Analytical Chemistry, Birmingham, August 30, 1954.

that it posed new problems to analytical chemistry, and their solution either presupposed a new point of view or resulted in an altered way of thinking.

The question of a sufficiently sensitive and accurate balance stood at the cradle of quantitative microanalysis. It is generally known that *Pregl* — in all likelihood following a suggestion by *Emich* — found, in the Kuhlmann assay balance, an instrument, which could serve as the basis for the construction of a suitable microbalance, with whose aid it was possible, even then, to make weighings with a reproducible accuracy of 1 to 2 micrograms. Since then, quite a few makers have brought on the market balances of about the same order of excellence. However, it is common knowledge that investigations are continuing even yet to develop improved balances of greater sensibility, higher accuracy, and reliability, improvements, that of course, at least up to now, seem to have been achieved only at the cost of the maximum permissible load, and hence with a consequent lowering of the general applicability of the instrument. If here we are really faced with a problem that has not been satisfactorily solved, it appears important at this point to call attention to a recent publication by *Gysel*¹, from which it appears that the limits of the previous accuracy of weighing are not in fact set only by the instrumental possibilities. The very extensive data provided by his microanalytical laboratory led him to the clear conclusion that the reliability of weighings is impaired by "individual estimation anomalies" of the analysts themselves. Involuntary or subconscious tendencies to avoid or to favor certain numbers in estimations are not under the control of the estimator and consequently can not be eliminated. Under some circumstances, they result in larger errors in the analytical findings than those ascribable to the instrument or the method. Such tendencies are by no means limited to the weighing process alone; they are universal and make themselves felt in all sorts of estimates, as for instance, in the interpretation of diagrams, and presumably also when reading burettes or other measuring devices. In the future, it will no longer be feasible to disregard this fact, particularly when dealing with further reductions of the scale of our analytical methods. It will be necessary especially to be somewhat skeptical when efforts are being made to reach a particular exactness of analytical methods or when such accuracies are being claimed, if no proper note has been taken of this general human failing. The result of the *Gysel* researches are of characteristic significance to microchemistry because they uncovered a hitherto completely unnoticed source of error.

Some years ago, *Benedetti-Pichler*² set forth in great detail the reasons why reducing the scale of chemical reactions is by no means a reason for fearing that the reaction equilibria will be altered, even though the

operator works far below the microgram-scale. Consequently, there is no need to depart from the established rules when developing micro-analytical procedures from familiar macromethods. *Pichler* also emphasized that in many cases the surface area and the linear dimension of the necessary devices and apparatus cannot be reduced in the same ratio as the volume of the sample and the reagents, and that occasionally this fact may lead to serious difficulties in the elaboration of micro-analytical methods. Furthermore, working with small amounts of substance requires a much closer consideration of the properties not only of the material under investigation but also of all its reaction products. Thus, for instance, when working on the microscale the solubility of precipitates in the wash liquid must always be carefully considered, if these reaction products are to be used in gravimetric or also volumetric and colorimetric determinations. Or, as *Duval*³ has stressed in recent years, the temperatures employed for drying and igniting precipitates must be closely regulated and maintained to avoid failures resulting from volatilization or decomposition or from inadequate removal of moisture. In volumetric procedures the color intensity of the indicator must meet strict requirements, if the endpoint of the titration in a small volume of liquid with a slight layer thickness is to be clearly recognizable. On the other hand, when dealing with highly dilute solutions and larger amounts of indicator, an enhanced indicator error must be taken into consideration or precautions must be introduced for its reliable avoidance. The "combination titration" suggested by *Ballczo*⁴ has obviously served well in such circumstances. *Pichler*² called attention for the fact that in many instances the apparent disproportions between the dimensions of the equipment and the tiny amounts of substances involved can lead to an improvement in the accuracy of the analysis and to an extension of the applicability of the method. He cites as example the determination of carbon and hydrogen on the microscale, since here the quantity of oxidant in the combustion tube is in a far more favorable ratio to the sample than is the case in the macro combustion furnace, so that allegedly difficultly combustible materials can be analyzed on a micro scale with no special difficulties. This fact has been verified repeatedly in actual practice. On the whole, the micro C-H-determination appears to me to present a very illuminating example to prove that a really thorough study of all the sources of error is essential to the success of microanalysis. There is hardly a reagent and scarcely an apparatus or methodical detail of this method which has not been the subject of a very intensive critical investigation. We are accustomed to regard the closely maintained adherence to all experimental conditions as a matter of course when conducting microanalytical operations, and we are apt to forget the host of necessary presuppositions on which they

are founded. Consider, for example, the use of lead dioxide for the removal of nitrogen oxides from the combustion gases and the possibility of replacing this reagent by more suitable substances, an objective that has been the subject of numerous researches. Consider also the many proposals with respect to the shape of the tubes for absorbing carbon dioxide and water and their cleansing prior to weighing, and also the diverse oxidizing agents that have been proposed for filling the combustion tube, and the proper temperatures to be used in each case. These instances illustrate in sufficient detail why every point of the procedure is of significance in this microanalytical method. This fact can be similarly demonstrated in still other methods. In the C-H-determination particularly there seems to be a mutual balancing and a certain compensation of the experimental conditions and sources of error, and therefor this method of analysis provided and still provides a wide and fertile field for exact studies. If the large number of papers that continue to appear on this subject are examined, there will be a still greater appreciation of the brilliant feat accomplished by *Pregl*, who worked out his method in an almost unprecedented completeness and thus effectively discouraged the introduction of all inadequately based modifications and innovations and the seemingly unceasing attempts to again invent microanalysis. Nevertheless, it must be admitted that we owe much to those who have made studies directed at improving organic ultimate analysis in even its slightest details and this fruitful work deserves every credit. To choose a single example, I myself, believe that the so-called "rapid combustion method" should be considered in all seriousness and that, under certain conditions it will prove a most advantageous modification.

What has been illustrated here by a single case selected from organic analysis, can be observed in similar manner in the inorganic field. The large number of elements that must now be taken into account, many of them exhibiting quite similar chemical properties, and the still more numerous methods for their detection und quantitativ determination, confront the inorganic microanalysts with the need for most carefully considering every possible interfering influence when making a choice between methods. They likewise must be cognizant of mutual impairments of the analytical reactions and the procedures for possible avoidance of these and other deleterious factors. For this reason, it is generally customary in micro mineral analysis, for instance, to test every micro procedure beforehand on test mixtures in order to exclude with certainty such interfering factors. The study of specific reactions, inaugurated by *Feigl*⁵, is not after all a fruit of inorganic microanalysis, whose growth and maturation process we follow with the utmost interest. May I also call attention to the fact that the glass of our laboratory equipment

poses a danger to the reliability of our qualitative and quantitative analyses through solution processes or adsorption phenomena occurring on its surface? At every step, the chemical study of small amounts of materials teaches us to pay special heed to sources of error. This carefulness, however, has led to successes, which would never had been attained with the aid solely of macroanalysis.

An examination of the development of microchemistry reveals another characteristic of this method of working, which has already brought a whole series of new aspects to analytical chemistry. It may be observed that certain older phenomena, which hitherto had not been employed in analysis, have been given a new lease on life, as it were, since it has been learned how small quantities may be handled. The outstanding successes of spot test analysis created by *Feigl*⁶ and his school go back in their beginnings to the studies by *Goppelsroeder* on capillary analysis, studies which in their time went practically without notice. In the same way, the utilization of the principle of catalytically accelerating reactions produced an enormous increase of the detection sensitivity and a lowering of the detection limit. An excellent example, in my opinion, of the fruitfulness of this trend in working is found in the recently published "ring furnace method" of *Weisz*⁷, by whose aid several cations can be detected simultaneously in as little as 1.5 microliters. The reintroduction of catalytically accelerated reactions in analytical procedures has likewise notably produced a very considerable decrease in the necessary amounts of substance in the province of volumetric analysis and in colorimetry.

Some of you may have had an opportunity of seeing in the Graz laboratory the automatic combustion apparatus for determining carbon and hydrogen which was devised by *Pregl* before the invention of his quantitative organic microanalysis. He, like others, had felt the need of finding some means of conducting the combustion process without constant supervision, a need engendered by the wish to utilize profitably the many hours spent in each such analysis in the almost inactive watching of a hot furnace. He reached this goal in another quite different manner, namely by drastically curtailing the time required for the analysis: he used a much smaller sample. He thus also laid the foundation for the now generally used automation of this procedure, also for the *Dumas* nitrogen determination, the oxygen determination, and many others. In the modern view, such automatic conducting of routine analyses constitutes a rational presupposition for the continuous analytical control in research and production. However, every authority on the subject will admit that an automatic combustion furnace is a really sensible installation when the fundamental method functions with the certainty and reliability which are the intrinsic characteristics of the microchemical methods.

Thermogravimetry, created by *Duval*³, has now introduced automation into inorganic analysis. It yields exact data regarding the behavior of solids when they are heated and also reveals the temperature to which precipitates must be subjected to yield weights corresponding to their real composition. We are dealing here with a simple series process, whose accuracy makes possible the gravimetric treatment of even traces.

To years ago, at Oxford *van Nieuwenburg*⁸ pointed out that the so-called "physical methods", which are constantly coming more into the foreground in modern analysis are a part of analytical chemistry just as much as the classic procedures that are based on chemical reactions. Both have an important place in the study or the establishment of the composition of a substance or a mixture — and this is the essence of chemical analysis. Thus, from its very beginning, microanalysis has employed physical — or better — instrumental methods, in fact it has created certain such methods in its own behalf and in this way it has considerably enriched the store of analytical procedures. The application of the microscope for chemical-analytical purposes goes back to the earliest days. Medical men, chemists, and botanists have particularly taken advantage of the special virtues of visual magnification. It was a very fundamental advance when the fusion process of pure substances and the eutectic of mixtures were observed under the microscope. We owe *Ludwig* and *Adelheid Kofler*⁹ a great debt for demonstrating that fractions of a milligram suffice for these purposes, a fact that of itself constitutes a very important advantage. However, in addition, the certainty of identification was found to be enhanced very much by including the eutectic temperature and by determining the refractive power of the melt. Likewise, in this connection, it is important to call attention to the determination of molecular weights under the microscope by the cryoscopic method worked out by *Rast*¹⁰. These microscopic methods have such obvious advantages that they have now been accepted quite generally in research and daily practice. With them as a foundation, microthermoanalysis developed quite logically as a procedure especially suited to the study of structure, the application of this analytical tool has opened new possibilities in the analysis of mixtures from both the qualitative and quantitative standpoints.

The instrumental methods for the analysis of small amounts naturally include spectrometry, colorimetry, and the various procedures based on electro-chemical phenomena. However, even these do not complete the catalog of this section of instrumental methods. At least a few words must be included here about the significant contribution of *Edward Conway*¹¹: micro-diffusion analysis. This is a specific microchemical process, whose charming simplicity would never have permitted it to flourish on the gross soil of macroanalysis. On a small scale, however,

it offers the possibility of analyzing series of tiny samples with great accuracy, with no great expenditure of time, and by means of simple equipment. Solutions of gaseous materials, such as ammonia or carbon dioxide, are allowed to diffuse in a closed system into an absorbing liquid, and after accumulation are there subjected to quantitative measurement. One of the fundamental advantages of this procedure, which for the most part proceeds on its own, resides in the possibility of dealing simultaneously with the analysis of many single samples.

One of the most important advances in the field of ultimate analysis is the direct determination of oxygen. In the first place, it represents an additional example of the fact that the microchemical method of working is capable of dealing successfully with suggestions that can hardly be used on the macroscale and yet which have been developed into processes of general applicability. The underlying principle of the determination of oxygen, namely the reduction by carbon to carbon monoxide in a current of nitrogen, was contained, as early as 1904, in the thesis of *Markert*¹². Not until 36 years later, did *Schütze*¹³, *Zimmermann*¹⁴ and *Unterzaucher*¹⁵ publish their work on the micro-analytical determination of oxygen, after the experimental backgrounds has been established for an accurate utilization of the principle, namely through the elimination of sources of error, the construction of a suitable combustion apparatus, and the adaptation of the iodometric determination of carbon monoxide. In this way, there was provided not only a satisfactory solution of the longstanding problem of the determination of constitutionally bound oxygen, but also a method for the determination of traces of oxygen, a matter of vital importance in many industries. Furthermore, this method yielded the possibility of determining carbon and hydrogen iodometrically, a procedure that not only obviates the use of gravimetry but also involves a much more favorable factor for the determination of hydrogen. Consequently, there emerged a real possibility of decreasing the usual sample and of making available a more accurate procedure for determining hydrogen. In addition, all the difficulties attending the use of lead dioxide for absorbing the nitrogen oxides are no longer present. Time alone will tell whether certain remaining experimental difficulties will be satisfactorily overcome. In any event, there is no doubt that a significant advance has been achieved in the fact that the oxygen content of organic and inorganic compounds must no longer be computed solely by difference.

When discussing the advances in microanalysis, mention must be made of the fact that a very far-reaching refinement of the methods has resulted, in some instances, in decided reductions of the necessary sample size. The first publications regarding ultramicroanalysis date back about 25 years. Quantities of material too small to be seen by the

naked eye can now be examined qualitatively under the microscope with the aid of the micromanipulator. Pioneer studies along this line are due particularly to *Benedetti-Pichler*¹⁶, *Kirk*¹⁷, *C. L. Wilson*¹⁸, and others.

At present there is scarcely any province of applied chemistry which does not need the services of the analyst to detect or determine small quantities of an element or compound in a relatively large amount of the material being studied, i. e., at high dilution. Geochemistry, forensic chemistry, balneology, biochemistry, metallurgy, agricultural chemistry all come to mind in this connection. The direct application of microchemical methods does not lead to the goal in many such cases, since even so sensitive procedures as spectrum analysis often are inadequate when used by themselves. If, however, it is possible — by starting with somewhat larger samples — to achieve a sharp separation of the mixture, which frequently is quite plentiful, and thus obtain an enrichment of the desired material that is present in low concentrations originally, then the methods of microchemistry can be successfully applied, in fact no success is possible without them. Such procedures for separation and accumulation have long been employed in analytical chemistry. The group precipitation of metals by means of hydrogen sulfide in the familiar analytical scheme is an obvious example. However, much new knowledge has been acquired along these lines. The use of organic reagents to form complexes incorporating the metals has opened the way to extracting slight traces of metallic admixtures with the help of non-aqueous solvents. For example, the extraction of certain metal oxinates raises the sensitivity by several powers of ten in comparison with precipitation reactions and, in addition, the simplicity of this procedure not only saves time but also does much to diminish the losses of the material being studied¹⁹. In other words, the reliability of the analysis is heightened. In such extractions, the partition coefficients are ordinarily quite favorable, so that a distinct increase in concentration follows, and the determination of the accumulated traces can then be accomplished directly with the aid of microchemical methods. — A further possibility of gathering traces is afforded by chromatography, which is now so widely applied in both organic and inorganic problems; it is extraordinarily suitable for trace analysis when combined with microchemical methods.

New methods for separation and accumulation have been made accessible by partition chromatography. It has been applied with notable success in the past few years for the separation of mixtures of chemically closely related compounds such as amino acids, sugars, the physiologically active carboxylic acids and the like. It has also been used with marked success in the micro analysis of metals by *Lacourt*, *Lederer*, and others.

By employing various solvents, and especially by means of variations of different mixtures of solvents, and in some instances by an appropriate pretreatment of the paper to be used in the chromatographing, it has been found possible to differentiate widely the migration speeds and therefor the R_f values of the individual cosolutes and to separate them sharply. Accordingly, the individual flecks of the chromatogram become accessible to quantitative determination, say by a colorimetric process.

The use of reactions accelerated by catalysts for analytical purposes has been paralleled in the enzymatic field. The fact that some elements, fluorine or arsenic, for instance, act adversely or favorably on certain enzymes, can be utilized analytically if this action, can be brought into quantitative relationship with the amount of the particular element at hand, and if the action of the ferment — usually a hydrolase or phosphatase — leads to the formation of a material for which suitable reactions are available. The strongly marked environmental-dependance of many ferments and the fact that ordinarily they exhibit quite specific sensitivity makes them well suited for the detection of very tiny amounts.

Likewise of recent date is the introduction of radiochemical methods, particularly for the determination of traces. The sensitivity of modern devices for the detection of radioactive radiation and its quantitative estimation led, in combination with the use of isotopes for tagging the materials to be analyzed, to an extremely great lowering of the limits of detection. The so-called "indicator-methods" make use of the advantages provided by the enormously high sensitivity of detecting radioactivity. In these procedures, the innately inactive elements or compounds are labelled or marked by adding suitable radioactive isotopes, so that measured portions can then be quantitatively assayed by merely measuring the radioactivity. Consequently, the analysis can frequently be accomplished with no chemical separation whatever. Certain problems of biochemistry, geology, archeology, which heretofore have defied chemical solution, have now become susceptible of exact study because of the introduction of radiochemical methods. Similarly, industry is now taking advantage of this new technique.

Some industrial chemists have held the microchemical methods, despite their undeniable advantages, as not as well suited for testing the quality of technical products as the older macroanalyses. The objection is based on the fear that the small samples cannot be as representative in the case of very large amounts to be tested. I do not share this opinion. The taking of samples of nonuniform products, when samples of the order of several grams are used in establishing the quality of 10 or 20 tons, presents just as much of a problem in accepted convention as is the case where samples of the order of milligrams are employed. If the material

under investigation is subjected to appropriate mechanical crushing and grinding, the lesser time required in the micro-procedure will really make it possible to arrive at a mean value that actually approaches closer to the truth.

Finally, the pedagogical side of the problem deserves some attention. Every type of microchemical work makes special demands on the skill and conscientiousness of the chemist, and these cannot be avoided even by using the most modern and most accurate instruments. Above all, the chemist must acquire what *Pregl* called "chemical asepsis". Cleanliness in the laboratory, the closest adherence to the prescribed experimental conditions, care in observation, which the student or technician must cultivate and assimilate as he learns the microchemical methods, are educational factors, which represent for analytical chemistry precisely some of the most fundamental backgrounds necessary for the health and growth of this field.

The position of microchemistry has always been such that there could not have been a final discussion of the question as to what is really understood by the term "Microchemistry". Is this the proper appellation or would it be better to limit ourselves to the term "Microanalysis". Even a fleeting and cursory survey of the host of microchemical research reveals clearly that it by no means is simply a matter of taking over or making over macro prototypes without intensive trials. In the majority of cases the need will quickly become apparent of making more or less deep-seated modifications; in many instances fundamental changes must be undertaken and worked out. Microchemistry has produced much that is new for analytical chemistry and has broken new paths for it because of the investigation of phenomena and processes, which involve the treatment and handling of small amounts of material, a field which is distinctly the province of microchemistry. By providing this service, it has assuredly earned the right to be counted not merely as a branch of chemical analysis but rather it deserves to be recognized as a full member of the family of fields which together make up the science of chemistry.

Bibliography.

- ¹ *H. Gysel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 266.
- ² *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **36/37**, 38 (1951).
- ³ *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953.
- ⁴ *H. Balczó*, Z. analyt. Chem. **133**, 321 (1951).
- ⁵ *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949.
- ⁶ *F. Feigl*, Spot Tests, 4th Ed. Amsterdam: Elsevier. 1954.
- ⁷ *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140, 376.
- ⁸ *C. J. van Nieuwenburg*, Analyst **77**, 573 (1952).

⁹ *Ludwig Kofler and Adelheid Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Wagner. 1954.

¹⁰ *K. Rast*, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).

¹¹ *E. J. Conway*, Micro Diffusion Analysis and Volumetric Error. London: Lockwood. 1947.

¹² *F. Markert*, Dissert. Techn. Hochschule Dresden. 1904.

¹³ *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939).

¹⁴ *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

¹⁵ *J. Unterzaucher*, Ber. deutsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

¹⁶ *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis. New York: J. Wiley and Sons. 1950.

¹⁷ *P. L. Kirk*, Quantitative Ultra-Microanalysis. New York: J. Wiley and Sons. 1950.

¹⁸ *H. M. El-Badry and C. L. Wilson*, Mikrochem. **40**, 141 (1953).

¹⁹ *G. Gorbach and F. Pohl*, Mikrochem. **36/37**, 486 (1951).

Contribution from the Pharmacia Ltd. Laboratory, Uppsala, Sweden.

Determination of Desoxycorticosterone Acetate Using Tetrazoliumsalt.

By

Wolfgang Kirsten and Ulla Sjöstedt.

With 2 Figures.

(Received August 27, 1954.)

Recently *Mader* and *Buck*¹ described a very interesting method for the determination of cortisone and related ketosteroids. Their paper gave a rapid, specific and simple procedure for the determination of these compounds which has been used in this laboratory for the determination of desoxycorticosterone acetate. The method generally gave good results but sometimes irregularities occurred. Especially on bright days, unstable steadily increasing blanks and colors were obtained. It therefore seemed necessary to make some further investigations into the method. 2,3,5-Triphenyltetrazolium chloride (zur Keimfähigkeitsprüfung von Samen, Merck, Darmstadt, Germany) was used and the reagents and procedures as described by *Mader* and *Buck*.

Two series of determinations were carried out, each consisting of one blank and two samples with different concentrations of hormone. In one series the solutions were kept in the dark and in the second they were placed in bright sunshine. The colors were measured at intervals of 8 minutes. In the series which had been kept in sunshine the color in both the blank and the samples was already so strong after 16 minutes that it could not be read. In the series which had been kept in the dark the color intensities increased until they had reached a maximum after 30 minutes and then decreased slowly. The color of the blank increased slightly during the whole time. *Chen* and *Tewell*² observed a similar light-sensitivity in their determination method with Tetrazoliumsalt. When some further similar experiments were made the same results were obtained, but a turbidity also occurred in some of the solutions.

This was found to be caused by the fact that the tetramethyl ammonium hydroxide used by the authors contained considerable amounts of silicate and carbonate. As the concentration of alcohol in the final solution was higher than that in the reagent bottle a precipitation of silicate and carbonate occurred. In order to avoid this a new solution of tetramethyl ammonium hydroxide was prepared by diluting a 25% aqueous solution with absolute alcohol. The precipitate was allowed to settle and a part of the supernatant solution was titrated with standard acid. The dilution was continued until the solution was 0.05 normal. Access of carbon dioxide to this solution was prevented by a soda-lime tube. When this solution was used for the deter-

minations no turbidity occurred, but the extinction of the colored solutions was found to be higher than that found with the solutions used earlier. As these solutions differed from the earlier mainly in respect of the concentration of alcohol, the influence of this factor was investigated. Into three 25-ml measuring flasks were pipetted different amounts of water, into one nothing, into the second 1 ml and into the third 2 ml. 1 ml solution of desoxycorticosterone acetate in absolute alcohol, 5 ml of tetra-

methyl ammonium hydroxide and 2 ml of tetrazolium chloride were added and the flasks were filled with absolute alcohol to the mark. All operations were carried out in almost complete darkness, and after mixing, the solutions were placed into the colorimeter which besides being situated in the dark was covered with black cloth. The color intensity was quickly measured at intervals of five minutes. A series of blanks with the same alcohol concentrations was then carried out in the same manner. The results are given in Fig. 1. The color intensity increased considerably with the alcohol concentration, and the maximum color was reached earliest in the case of the highest concentration. After the maximum had been reached the color faded slowly in all solutions. The blanks were also higher in the solutions with higher concentration of alcohol but the difference was small. Qualitative experiments showed that the sensitivity to light of the solutions increased very markedly with the concentration of alcohol.

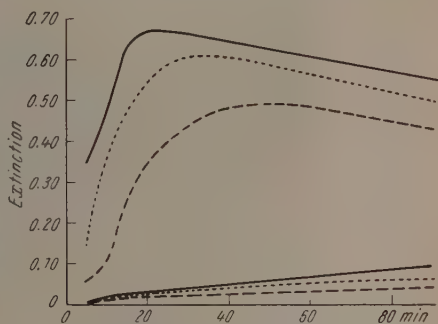


Fig. 1. Extinction-Time Curves for Solutions Containing Different Amounts of Water.

----- Solution with 2 ml water; Solution with 1 ml water; ——— Solution without water. The lower curves give the blanks which have been subtracted from the upper curves.

In order to obtain reproducible conditions it appeared most convenient to carry out the determinations in a solution with a very high concentration of alcohol and in the dark. As the slope of the color-time curve without water given in Fig. 1 is very steep on the left side as compared with the right side of the maximum it appeared most suitable to read the color after a time of 30 minutes on the right side of the maximum. The danger of obtaining unreproducible results because of slight changes in the speed of the reaction is much less in this case than when the reading is made at the very top of the curve.

Calibration curves were now made with different amounts of desoxycorticosterone acetate which had been weighed out from pure dry material and had been dissolved in absolute alcohol. The procedure given below was used. The curves followed Beer's law well, but when the measurements were repeated next morning with the same hormone solutions lower extinctions were obtained. It was found that this was caused by the fact that the solution of the hormone in absolute alcohol is not stable, even in the dark. When the measurements were made immediately after the dissolution of the hormone very reproducible standard curves were obtained.

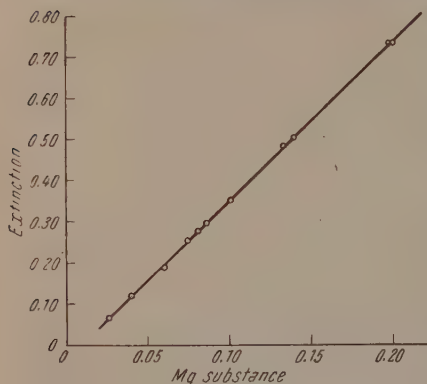


Fig. 2. Standard Curve Obtained with Reported Procedure.

A curve is given in Fig. 2. It was obtained with a Spekker absorptiometer using filter H 603 and a 1-cm cuvette. It does not pass through the origin. No satisfactory explanation has, until now, been found for this fact.

It was found important to use highly pure alcohol for the determinations. Impure alcohol gave high or low results which were not compensated by the blanks. The size of the blank is a good indication of the purity of the alcohol. The blank was practically zero with really pure alcohol, and all samples of alcohol which caused erroneous results gave high blanks. The blanks shown in Fig. 1 are probably caused by the exposure to light during the colorimetric measurements.

When the experiments were repeated using dianisole-bis-4,4-(3,5-diphenyl) tetrazolium chloride (Blue Tetrazolium, Dajac Laboratories, Leominster, Mass., U. S. A.) instead of the 2,3,5-triphenyl derivative the same results were obtained apart from the higher extinction already reported by Mader and Buck.

Conclusions.

The colors obtained in the reaction between the tetrazoliumsalts and corticosterone acetate described by *Mader* and *Buck*¹ are not stable but fade after a maximum has been reached. The solutions are, however, sensitive to light in such a manner that light causes the appearance of a similar color. When the reagents and the procedures described by *Mader* and *Buck* are used and the determinations are carried out in the diffuse daylight of the laboratory the color caused by the light will approximately compensate for the loss of color due to the fading. This is probably the cause of the report by these authors that the colors are stable. Both the sensitivity of the color reaction and the effect on it of light increase strongly with the alcohol concentration of the solution. In order to obtain accurate results the determinations should, therefore, be carried out in the dark at a determined concentration of alcohol and the colorimetric measurements should be made a determined interval of time after the mixing of the solutions. The ethyl alcohol used should be very pure. It appears probable that these conclusions are correct also for the determination of the other compounds reported by *Mader* and *Buck*¹.

Reagents.

Ethyl alcohol, 99.5%, reagent grade, spectrophotometrically pure.

Tetramethyl ammonium hydroxide: 10 ml of a 25% aqueous solution are dissolved in 500 ml 99.5% alcohol. The precipitate is allowed to settle or is centrifuged down. 15 ml of the supernatant solution are mixed with 30 ml of water and titrated with 0.1 N hydrochloric acid. The solution should be 0.04 to 0.06 N. It should be protected against carbon dioxide.

2,3,5-Triphenyltetrazolium chloride: 250 mg of the substance are dissolved in 50 ml of 99.5% alcohol. The solution is prepared just before use and can be used only during one day. It should be kept in a dark bottle.

Procedure.

One to five ml of the sample containing 0.05 to 0.25 mg hormone dissolved in 99.5% alcohol are pipetted into a 10-ml measuring flask. Alcohol is added to make a volume of about 5 ml. 2 ml of tetramethyl ammonium hydroxide are added, and after mixing the contents, the flask is filled to the mark with alcohol and 1 ml of tetrazolium chloride is added. All pipettings are made in subdued light, and after the addition of the tetrazolium reagent and mixing the flask is immediately placed in a dark box. After the proper time interval the flask is taken out and the color of the solution is read exactly 30 minutes after the addition

of the tetrazolium chloride. The content of hormone is calculated by means of a standard curve.

Acknowledgements.

The authors are indebted to *A. Berggren* for his interest in the work and for helpful discussions and to *Pharmacia Ltd.* for permission to publish this paper.

Summary.

The colorimetric procedure for the determination of desoxycorticosterone acetate described by *Mader* and *Buck* was investigated. In order to obtain reproducible results the determinations should be carried out at a determined alcohol concentration and in the dark and the measurements of the colors should be made a determined interval of time after the mixing of the solutions. A procedure is proposed.

Zusammenfassung.

Das von *Mader* und *Buck* beschriebene Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung von Desoxycorticosteronacetat wurde nachgeprüft. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß eine bestimmte Alkoholkonzentration eingehalten, die Farbreaktion bei Lichtabschluß durchgeführt und die Farbmessung nach Ablauf einer bestimmten Zeit nach dem Mischen der Lösungen vorgenommen werden. Eine genaue Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt.

Résumé.

On étudie le dosage colorimétrique de l'acétate de désoxycorticostérone décrit par *Mader* et *Buck*. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les dosages doivent être effectués à une concentration déterminée de l'alcool, à l'obscurité et les mesures des colorations à des intervalles de temps déterminés après le mélange des solutions. On propose un mode opératoire.

Literature Cited.

- ¹ *W. J. Mader* and *R. R. Buck*, *Analyt. Chemistry* **24**, 666 (1952).
- ² *Chiadao Chen* and *Howard E. Tewell Jr.*, *Federation Proc.* **10**, 377 (1951).

Department of Microchemistry, Brussels University.

Unterzaucher's Titrimetric Oxygen Determination.

(Report of informal discussions during the International Congress on Analytical Chemistry, Oxford, 1952*.)

By

A. Lacourt.

(Received June 14, 1954.)

The points discussed included:

1. Scavenging gases and their purification.
2. Quality of carbon.
3. Quartz used for tubes.
4. Temperature.
5. Preparation and quality of iodine pentoxide.
6. Method of packing carbon.
7. Blanks.

1. *Scavenging gases*: Nitrogen originally containing 0.01 per cent of oxygen is used by *Unterzaucher*. (Argon has no particular advantages. Its replacement in the U. S. A. by very pure helium — 0.0001 per cent of oxygen — is understandable since the latter gas is readily available there. This is not the case in Europe.) The purification of the nitrogen is therefore very important. *Unterzaucher* uses hot reduced copper (1.2–1.5 kg) over which the nitrogen passes at the rate of 10 ml per minute. The temperature of the copper is maintained at 500° day and night. The metal is only replaced after being in use for 9 months.

Unterzaucher prepares his copper from copper oxide that has been granulated in a mortar, washed with acetic acid to remove all alkali, and then washed with water. It is then heated in a quartz tube to 800°

* Delay in publication is due to the fact that these discussions took place subsequently among 22 interested microchemists who wished to share their experience of this new technique. These notes could therefore not be added at the time to Dr. *Unterzaucher's* paper¹ and discussion.

and cooled. A slow stream of hydrogen is passed over it and the temperature is slowly raised until reduction occurs. It is important that reduction should be carried out at as low a temperature as possible, and always below 300°. The contact time between the copper oxide and the hydrogen should be at least 5 seconds. Some workers recommend the use of a mixture of nitrogen and hydrogen for reduction.

Nitrogen purified over this copper, when tested, is so pure that oxygen is no longer detectable. It is advisable to use paraffin oil in the flow-meter rather than sulphuric acid, to prevent reduction of acid and production of sulphur dioxide, leading to high blanks.

2. *Quality of carbon:* The origin, ash content and surface capacity were discussed.

The ash content appears to be very important, as well as the nature of the elements present in the ash. Very little seems to be known about the composition of the ash. The Degussa C. K. 3 in Pellets recommended by *Unterzaucher* contains 0.01 per cent ash, and is obtained from mineral oil. It contains sulphur impurity, and therefore should be heated for some time, as recommended by *Unterzaucher*, before use.

Careful pretreatment of carbon from other sources seems to give an adequate product. Whatever its origin, the carbon should be packed so that the temperature is constant throughout, at about 1120°. Both ends should be in the furnace, otherwise low results arise from reversible equilibria. Silver wire packing is not recommended in preference to quartz fibre. A constant temperature is more important than the precise temperature over the range 1115–1150°.

Unlike earlier types of carbon, the Degussa carbon is not treated with hydrochloric acid before use. It was suggested that it might be advisable to treat it in this way so as to reduce ash and alkali content. After being dried and sieved the carbon is heated for 48 hours at 110° and is then filled into the analysis tube.

3. *Quartz tubing:* Bayer, Hereaus and Vitreosil quartz have all proved satisfactory. The original source and the composition are unknown. Devitrification arises primarily from the presence of sodium and phosphorus. Nickel and platinum plating make the quartz less resistant. It would be helpful to know more about the composition of the carbon and the quartz. Contact of all metals with the quartz should be avoided.

Quartz treated with hydrofluoric acid for 5 hours before use, then heated with a blast burner to red heat, is highly resistant and transparent.

The tube walls should be at least 1.5 mm thick. Such tubes, when attacked, become covered by a resistant coating, whereas thin-walled tubes have little resistance and break.

4. *Temperature:* This should be as constant as possible, at the optimum value, for all reagents throughout the whole procedure.

5. *Iodine pentoxide*: Samples of iodine pentoxide have often failed to give satisfaction because of high blanks. Some commercial products (e. g., B. D. H., Arthur H. Thomas Company) have proved satisfactory if protected from direct sunshine. Leverkusen proposes to market an Iodine Pentoxide Recryst. which remains completely white even in direct sunshine.

6. *Carbon packing*: If the packing is not tight at both ends low results are obtained. Coarse quartz fibre is preferable to silica wool. Carborundum chips have also proved satisfactory.

7. *Blanks*: Following *Unterzaucher's* directions, no blank is obtained after 15 minutes. Substances with high chlorine content can lead to reduction of silica and a consequent high blank. In such cases hydrofluoric acid treatment of the quartz tube reduces the blank.

Organic substances with low oxygen content may give appreciable blank values through interaction of the excess hydrogen and the iodine pentoxide. So far it has proved impossible to detect less than 0.1 per cent of oxygen in hydrocarbons such as anthracene.

There may be considerable difference in the blank obtained in presence and in absence of organic substances. Even powdered quartz may give a considerable blank since it gives off water when heated; and most substances, because of the difficulty of removing adsorbed gases, give a blank when tested.

Bibliography.

- ¹ *J. Unterzaucher*, *Analyst* 77, 584 (1952).

Microanalytical Laboratory of the N. V. Gevaert Photo-Producten, Belgium.

Improved Techniques in the Unterzaucher Oxygen Determination.

By

L. J. Moelants and W. Wesenbeek.

With 3 Figures.

(Received June 14, 1954.)

Most authors record a blank in the oxygen determination using the *Unterzaucher* method^{1, 2}.

At a round-table discussion held at Oxford during the International Congress on Analytical Chemistry³ the following suspected causes of high blanks were discussed:

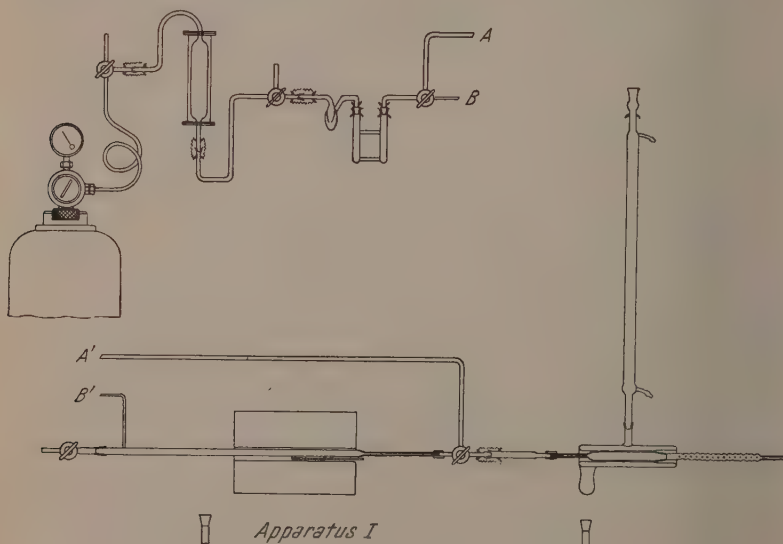


Fig. 1.

- (a) Carrier gas, its purity and purification.
- (b) Quality of carbon in the reaction tube.
- (c) Quality of the quartz of the combustion tube.
- (d) Quality of the iodine pentoxide.

In this laboratory determinations by the *Unterzaucher* method were carried out on two sets of apparatus. Apparatus I (Fig. 1) was constructed in the laboratory. Apparatus II (Fig. 2) was a Hereaus automatic

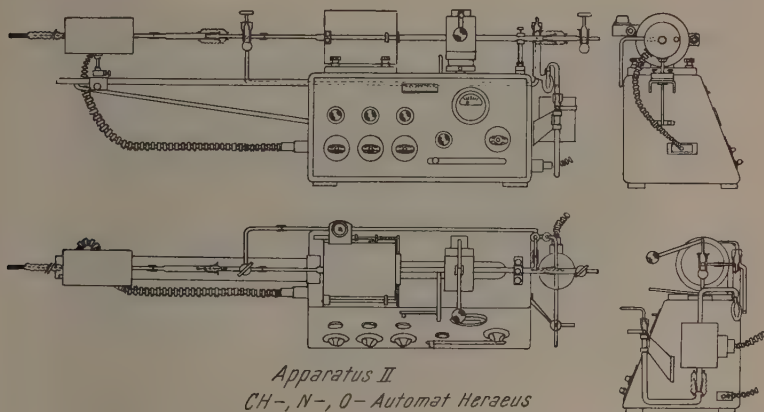


Fig. 2.

apparatus. Mechanically drawn quartz of French origin was used for the combustion tube, and was pre-treated with hydrofluoric acid. Carbon black was prepared by incomplete combustion of thiophen-free benzene. The two carbon contact furnaces used had sharp peaks in their temperature diagrams (Fig. 3).

The carrier gas was pure nitrogen (0.0005 per cent oxygen) containing less than 10 mg moisture/m³ of gas. The iodine pentoxide was from Merck, and showed neither brown or black specks. It was dried *in vacuo* at 180° C.

Prior to the experiments described the blanks of both sets of apparatus were regarded as being constant, at values of 0.21 ml of 0.02 N Na₂S₂O₃ for apparatus I, and 0.27 ml of 0.02 N Na₂S₂O₃ for apparatus II, each for an amount of 600 ml of carrier gas.

More favourable blanks were obtained on the following bases:

(a) Firstly, it was presumed that nitrogen of the quality quoted could not be considered as a likely source of the blanks.

(b) The use of Wyex Compact Black* lowered the blank for apparatus II from 0.27 to 0.20 ml of 0.02 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ for 600 ml of carrier gas, and to 0.10 ml for 300 ml of carrier gas. The pre-treatment of commercial carbon black is described below.

(c) The use of Heraeus quartz improved the blank further, to 0.13 ml and 0.08 ml for 600 ml and 300 ml of carrier gas respectively.

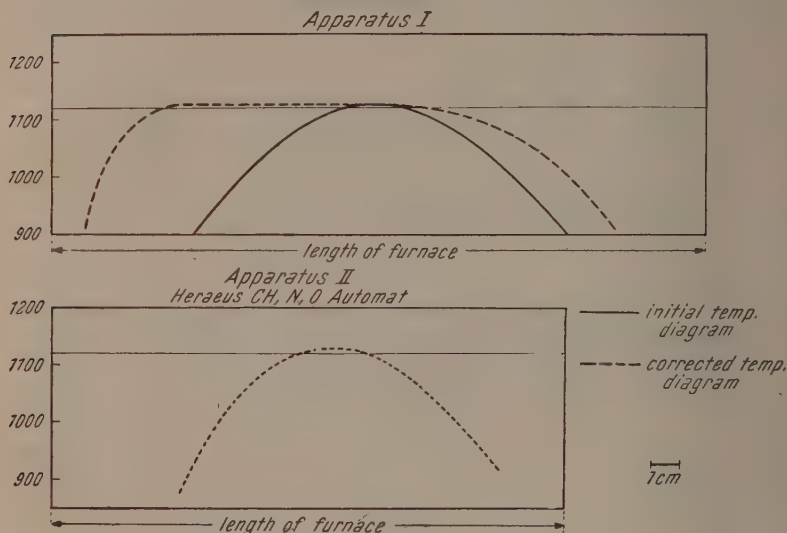


Fig. 3.

Replacement of the carbon contact furnace in apparatus I by a furnace with a constant and regular temperature of 1120°C along its complete length (Fig. 3) reduced the blank from 0.21 ml to 0.12 ml for 600 ml of carrier gas, and to 0.06 ml for 300 ml of carrier gas.

(d) Replacing the Merck iodine pentoxide by a crystallised specimen, prepared as described by Unterzaucher⁵, and dried in vacuo at 180°C did not improve the blank, and the reagent rapidly became inactive to carbon monoxide. There was no loss of activity from drying the pentoxide at normal temperature in vacuo, over solid KOH or P_2O_5 . No treatment of the iodine pentoxide was found which improved the blank.

As a result of these experiments the furnace on Apparatus I was replaced by one with a constant and regular temperature, and the quartz

* Ash contents quoted⁴ are: Amorphous benzene carbon, 0.07%, Wyex Compact Black, 0.01%.

formerly used was replaced by Hereaus quartz. The blank fell further to 0.05 ml for 600 ml of carrier gas.

(e) Another possible source of a high blank, which was not discussed at the conference mentioned above, is the flaming of the platinum boat. In the literature oxygen determinations on test samples are normally slightly high by a few tenths of one per cent. Our experience is the same. It was first found that a higher blank was obtained by using a platinum sample boat which had been freshly flamed in air, cooled in a desiccator over $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ or P_2O_5 , and washed (+ 0.05 ml to + 0.07 ml).

Replacing the platinum boat (0.500 g, 1.30 cm²) by sheet platinum (3.00 g, 30 cm²) which had been flamed in air and cooled in a desiccator, produced a blank of 0.43 ml of 0.02 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. On the other hand, flaming and cooling in a stream of dried nitrogen did not increase the blank. The blank probably arises from air adsorbed on the rough surface of the platinum, and acting as the source of the additional oxygen. In practice we make a correction for this blank.

It is concluded that the following three points affect the magnitude of the blanks in the *Unterzaucher* method:

1. The quality of the quartz or other material used for the combustion tube, which should be such that it loses no oxygen through reduction during the analysis.
2. The use of a carbon contact furnace with a constant and regular temperature throughout its whole length.
3. Flaming of the platinum boat in air.

Pre-treatment of Carbon or Commercial Carbon Black for the Oxygen Determination².

It was observed that during analyses dirty-brown cracking-products distilled from the carbon black, condensing on the cooler parts of the apparatus. These may cause trouble during the determination. The carbon was therefore treated as follows: It was first washed with alcohol and afterwards with distilled water. This washing was repeated 3 or 4 times. After filtering on a Büchner funnel, the carbon was boiled with dilute (1 : 1) HCl for half an hour. After cooling, the HCl was decanted, the residue was washed 3 or 4 times with distilled water, filtered on a Büchner funnel fitted with a filter paper, washed again with distilled water, and subsequently with alcohol. It was carefully pressed dry on the filter paper, suction being applied for half an hour with a glass filter pump. Afterwards the carbon was dried at 120° C, and cut into granules about the size of a wheat grain. These granules were placed in the combustion tube and heated for 8 hours at 900° C in a stream of nitrogen. Practically no moisture was produced.

Summary.

The authors discuss the causes of the blank in the *Unterzaucher* determination. They find that the quality of the quartz and the constancy of temperature of the carbon contact furnace are of great importance in reducing the blank. The quality of the carbon black also affects the blank determination.

According to the authors the cause of the high results normally obtained in the oxygen determination is adsorption of air during flaming and cooling of the platinum sample boat. A method of purifying carbon black is described.

Zusammenfassung.

Die Ursachen des Blindwertes bei der Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher* werden erörtert. Es zeigte sich, daß die Qualität des Quarzverbrennungsrohres und die Temperaturkonstanz des Kohlekontaktofens für die Herabsetzung des Blindwertes von großer Bedeutung sind. Ebenso beeinflusst der als Kontakt verwendete Ruß die Höhe des Blindwertes. Nach Ansicht der Verfasser liegt die Ursache für das Auftreten zu hoher Werte bei der Sauerstoffbestimmung in der Adsorption von Luft beim Ausglühen und Abkühlen des Platinschiffchens. Ein Verfahren zur Reinigung von Ruß wird beschrieben.

Résumé.

Les auteurs discutent les raisons du « blanc » obtenu dans la détermination de l'oxygène suivant *Unterzaucher*. Ils ont trouvé que la qualité du quartz et la constance de la température sur toute la longueur du four pour le charbon de contact sont très importantes pour la suppression du « blanc ».

Les auteurs attribuent la cause des résultats trop élevés dans les analyses de l'oxygène à l'adsorption de l'air par calcination et refroidissement de la nacelle en platine. Une méthode de pré-traitement du charbon de contact est donnée.

Literature.

- ¹ J. *Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
- ² J. *Unterzaucher*, Analyst **77**, 584 (1952).
- ³ A. *Lacourt*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 735.
- ⁴ V. A. *Alwise*, R. T. *Hall*, F. C. *Staats* and W. W. *Becker*, Analyt. Chemistry **19**, 349 (1947).
- ⁵ J. *Unterzaucher*, Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

Pharmazeutische Abteilung der Ciba AG. Basel, Schweiz,
Mikro-analytisches Laboratorium.

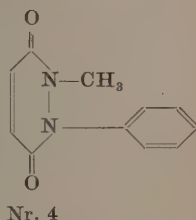
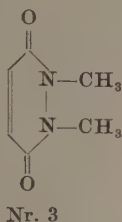
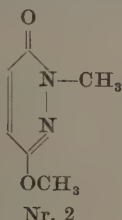
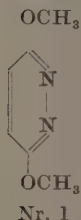
Unerwartete Resultate bei der N-Methyl- und O-Methyl- Bestimmung in 1,2-Dimethyl-pyraz-dion (3,6) und in 1-Phenyl-2-methyl-pyraz-dion (3,6).

Von

Heinrich Gysel.

(Eingelangt am 15. September 1954.)

Wir erhielten zur analytischen Untersuchung vier Verbindungen, die folgende Konstitutionen aufwiesen¹:



Zu bestimmen war der Gehalt an O-Methyl und N-Methyl. Die Substanzen Nr. 1 und 2 ergaben normale Werte, also zwei, beziehungsweise eine Methylgruppe. Die Verbindung Nr. 3 zeigte abweichende Resultate. Die normale O-Methylbestimmung gab nicht Null, sondern wider Erwarten und sehr genau eine Methoxygruppe. Die mit der gleichen Substanz, beziehungsweise mit der gleichen Reaktionslösung weitergeführte N-Methylbestimmung zeigte nur eine Methylgruppe an. Diese Resultate erhielten wir auch bei den verschiedenen Nachkontrollen. Die sehr stark saure und heiße Reaktionslösung (siedende Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7) bewirkte also während der Analyse eine innermolekulare Umgruppierung.

Diese Umgruppierung ist bei der Verbindung Nr. 3 vollständig, nicht aber bei der Verbindung Nr. 4. Letztere zeigt zwar auch Methoxyl an, jedoch bedeutend weniger, das heißt die Umlagerung N-Methyl

zu O-Methyl verläuft bei normalen Reaktionsbedingungen nur zu zirka 25%. Durch Verlängerung der Reaktionszeit erhielten wir etwas höhere Werte an O-Methyl, entsprechend einer Umlagerung von zirka 30%. Die Resultate, die wir mit dem „Bomben-Zeisel“ erhielten, waren wieder etwas niedriger, entsprechend einer Umlagerung von zirka 15%².

Daß die sonst einwandfreie und sichere Methode von *Zeisel* zur Bestimmung von Alkoxygruppen falsche oder gar täuschende Resultate ergeben kann, war eine recht unangenehme Überraschung. Wir hoffen, mit dieser Mitteilung anderen Analytikern ähnliche Erfahrungen ersparen zu können.

Die O-Methylbestimmungen wurden im Prinzip nach der *Zeisel-Pregl*-Methode³, jedoch in einer modifizierten Apparatur, deren Beschreibung in einer späteren Mitteilung erfolgen wird, und maßanalytisch ausgeführt. Die N-Methylbestimmung erfolgte nach der Methode von *Pregl-Lieb*³.

Experimenteller Teil.

Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,02-n Thiosulfatlösung titriert. Der Faktor beträgt für die CH₃-Gruppe 0,0501.

Verbindung	Einwaage	Bestimmung	Thiosulfat- verbrauch ml	Gef. %	Ber. %
Nr. 1	4,520	(O)-CH ₃	19,50	21,62	21,44
		(N)-CH ₃	0,0	0,0	0,0
Nr. 2	4,140	(O)-CH ₃	8,96	10,84	10,72
		(N)-CH ₃	8,90	10,77	10,72
Nr. 3	8,029	(O)-CH ₃	17,48	10,91	0,0
		(N)-CH ₃	17,57	10,97	21,44
Eine Methylgruppe berechnet					10,72%
Nr. 4	4,410	(O)-CH ₃	1,90	2,16	0,0
		(N)-CH ₃	5,24	5,95	7,43
(Fehlergrenze der N-Methylbestimmung $\pm 1\%$)					
Bei zweistündiger Reaktionszeit:					
	4,060	(O)-CH ₃	2,19	2,70	0,0
Resultate des „Bomben-Zeisel“:					
	3,210	(O)-CH ₃	0,99	1,55	0,0

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Herrn *K. Hamberger* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wurden bei O-Methyl- und N-Methylbestimmungen für zwei Verbindungen abnormale Werte erhalten. Bei den analysierten Substanzen handelt es sich um N-Methylverbindungen, die sich unter den *Zeisel*-

Reaktionsbedingungen ganz oder teilweise zu O-Methylverbindungen umlagern und dann täuschende oder falsche Werte ergeben.

Summary.

In certain O- and N-methyl determinations abnormal values have been obtained. The two investigated N-methyl compounds were shown to rearrange totally or partially into O-Methyl compounds under the conditions of the *Zeisel* determination, thus giving misleading and unreliable results.

Résumé.

On a constaté une anomalie dans le dosage de groupes O- et N-méthyliques. Il s'agit de deux composés N-méthylés qui dans les conditions de la méthode de *Zeisel* se transposent partiellement ou totalement et donnent ainsi des résultats analytiques trompeurs ou faux.

Literatur.

¹ K. Eichenberger, A. Staehelin und J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **37**, 837 (1954).

² M. Furter, *Helv. Chim. Acta* **21**, 1151 (1938).

³ F. Pregl, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 6. Aufl., neubearbeitet von H. Roth, Wien: Springer-Verlag. 1949. S. 215, 226, 236.

National Gallery, Trafalgar Square, London, W. C. 2.

Construction of a Robust Torsion Microbalance*.

By

I. Graham.

With 9 Figures.

(Received August 27, 1954.)

Introduction.

When the need arises to detect differences in weight of a few micrograms, the expense of a good microchemical balance and the care involved in its installation and use may be too great for a small laboratory. Instead, the worker often turns to the published descriptions of special microbalances employing springs or torsion fibres of quartz or other materials; the choice is by now fairly large^{1,2} and the correct selection perhaps difficult in consequence. One instrument may be capable of great accuracy, but the maximum load it will bear may be too small, and its construction from quartz fibres a little formidable; while another employing a simple cantilever or helical spring may have too small a load range. There seems to be a gap in the range of compromises between sensitivity, load capacity and ease of construction, and this gap may perhaps be filled by the instrument described here. In brief, it carries a load of 0.5 g which can be weighed with a standard deviation of about 10 μ g in ordinary laboratory surroundings. It is robust, quick to use and fairly simple to make from materials readily available; the highest accuracy is not claimed.

Description.

The object to be weighed and the weights in a pan are suspended one below the other from one end of a beam, and balanced against a bob at the other end. The beam is supported at the centre on a horizontal stretched ribbon of phosphor bronze, torsion of which achieves the final balance point and gives the last three significant figures of the weighing,

* The balance is the subject of a Patent application.

i. e. the fractions of a milligram. A small mirror is fixed to the beam and the image in it of an illuminated crosswire as seen through a telescope shows the position of the beam.

Phosphor bronze is not as close as quartz to the ideal elastic material. It shows a noticeable elastic hysteresis and a variation of elastic modulus with temperature, and it can take on a permanent set, whereas for quartz the limit of elasticity coincides with the breaking point. However, construction is simplified by its use.

For a torsion balance using a phosphor bronze element to be successful, the latter must be kept at a constant tension, and this should be chosen so as to stress the metal to only a small fraction of the limit of proportionality. Only in this way can stability of the zero reading and linearity of the scale on the torsion head be achieved.

The tension of the ribbon is regulated by a spring bow of ample dimensions, so that slight axial movements of the torsion head, for instance, do not affect the tension too much. Since the torsion sensitivity (degrees of rotation per milligram) is dependent upon the tension of the ribbon, it is clear that the conventional symmetrical arrangement of pans, one at each end of the beam, would lead to unacceptable variations with load of the torsion sensitivity. This accounts for the fixed bob on one side and the two pans on the other, an arrangement which ensures that there is always the same load on the beam, to within one quarter of 1%, whatever the weight of the specimen*. There are also other advantages: the beam itself is always flexed to the same extent, so that the sensitivity (response to unit mass of load) remains constant for all loads, and there is no arm-length correction — which otherwise would be large in a construction of this kind — since the specimen and the weights in the pan are hung from the beam on the same suspension.

The arm-length of the beam must remain constant within fine limits in order to secure a stable zero, because if the point of attachment of the pans to the beam moves by as little as 10^{-4} mm, the zero reading will change appreciably. The effective arm-length is greatly influenced by deformations of the suspension element near its point of attachment to the beam. Quartz cannot suffer such bends, by virtue of its elastic properties mentioned earlier, but in the case of phosphor bronze wire they frequently occur by accident, later to straighten out in part when a temporary large stress is applied, with the result that the zero reading may change abruptly from time to time. Direct attachment of the wire to the beam is therefore not feasible, but a metal suspension wire can be employed if it is attached to the beam in the following way: the end

* The load on the beam will vary within a range of 3.5 mg according to the setting of the torsion head necessary for balance.

of the beam is made in the form of a fork in the horizontal plane, and across it is stretched a phosphor bronze wire, parallel to the torsion wire. The pan suspension wire hangs from the centre of this wire (Fig. 1). With this arrangement the effective arm-length of the beam cannot alter, because at the important points, where the wire is fastened to the beam, large accidental deflections beyond the elastic limit are not possible.

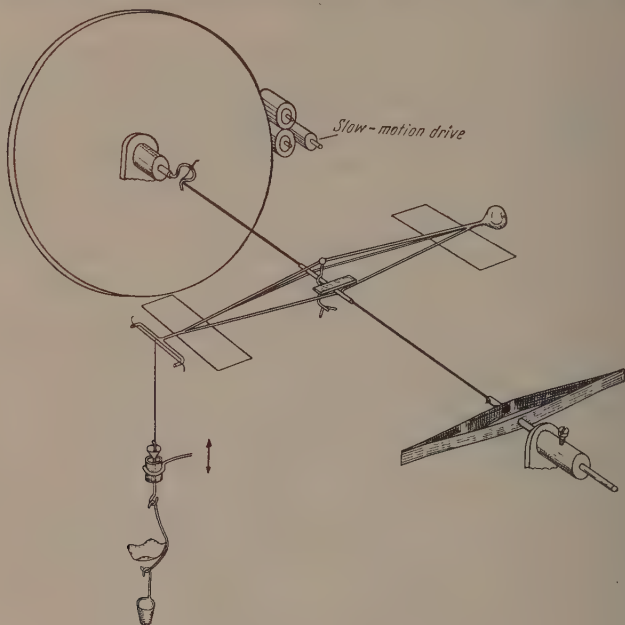


Fig. 1. Diagram of the moving parts of the balance.

Oscillations of the beam are air-damped by thin mica plates attached to the beam near each end, with fixed plates arranged a small distance below them. These fixed plates also serve to limit the tilt of the beam, and are therefore spring-mounted on piano wire to minimise shocks to the beam. They should not be set so as to be perfectly parallel to the moving plates when touching, or the beam will be damped too much at the limits of its travel, and may even stick. The degree of damping should be rather less than the critical or "deadbeat" condition; the beam can be brought to rest more quickly by skilful use of the torsion head in opposing the oscillations than it can be by damping alone.

No beam arrestment is provided; the beam, although fabricated of quite thin glass tubing, is strong, and being mounted on a sprung torsion

ribbon and limited in tilt by springs, can be treated surprisingly roughly without damage. It has only to be protected from overloads on the pan suspension. The simple pan arrestment does this, as well as steadying the pans to a useful extent during the operations of loading and unloading. A small cone of aluminium foil is fixed, apex downwards, to the hook from which the pans hang (Figure 1), and is caught by the top of a

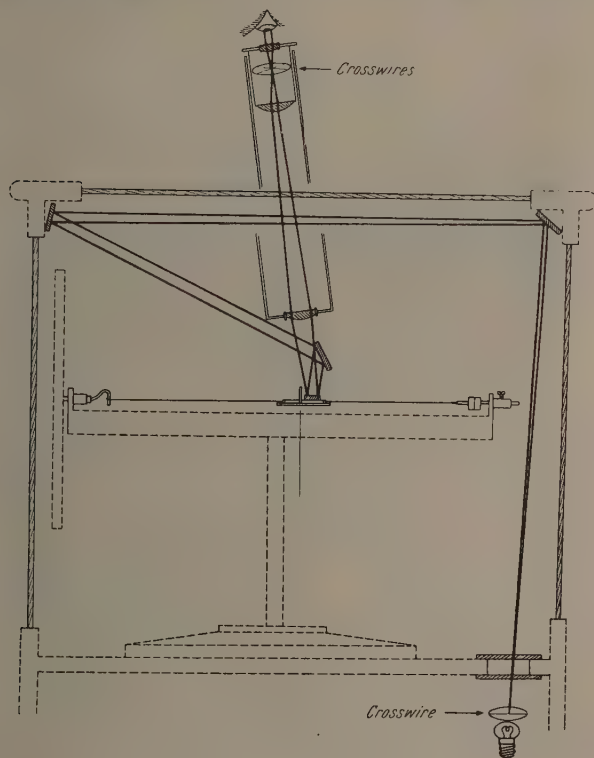


Fig. 2. The optical system.

short glass tube if the pans are pulled downwards, thus relieving the part of the suspension above it, and the beam, from further stress. When the pan arrestment is operated, the glass tube is raised far enough to take all the weight of the pans off the beam.

The torsion head is limited to one revolution, and with the dimensions of ribbon and beam given, this represents 3.5 mg, or 1 mg per 100° rotation. The head should preferably be graduated in tenths of a degree,

or minutes, but if accurately marked in degrees only, it might be satisfactory for some purposes to estimate the parts of a degree under a lens. A slow motion rim drive with a ratio of 20 or 30 to 1 is very advantageous.

The optical system is quite simple. A telescope is mounted at a small angle from the vertical with its objective lens close to a small

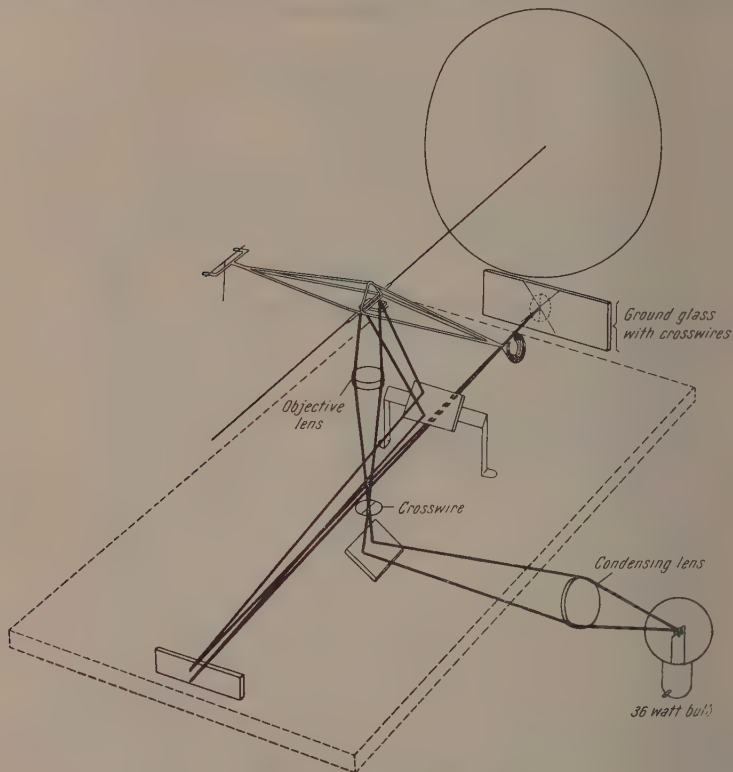


Fig. 3. Diagram of alternative optical system.

mirror cemented to the beam; the eyepiece is provided with crosswires. The telescope is focussed on a target consisting of a fine wire against a background of ground glass illuminated by a torch bulb, mounted outside the balance case. To obtain a good optical sensitivity, this cross-wire should be at a focal distance of about one metre from the mirror and telescope; in the balance described, the light path is folded up within the case by means of three mirrors (Figure 2). Another optical

arrangement is shown in Figure 3. Here an image of the cross wire is projected on to a screen, and the mirror is cemented to the underside of the beam. The disadvantage of this arrangement is that a more powerful source of light must be employed, this being mounted on a bracket well to one side of the case to avoid heat transfer. The balance illustrated in Figure 6 uses this optical system. It is a more refined and more carefully made version of the balance described in this paper, similar in essential features, but it will not be described here, because the more formidable construction may detract from its general utility.

Performance.

In the favourable surroundings of a good balance room, an improved performance might be expected, but so far the balance has only been used in an ordinary room, exposed to normal draughts, vibration and changes of temperature. It must, of course, be placed on a firm and strongly-made table, or block of stone, which does not tilt when leaned upon. Under these conditions, the zero reading will vary from day to day over a range of two or three degrees (*i. e.* 20 or 30 μ g), and the standard deviation for the zero reading, or any other weighing, within short periods of time is of the order of $1/2^\circ$, or 5 μ g. Because an ordinary balance case has been used, air currents are set up whenever the front is opened, and about a minute must elapse before the reading becomes steady.

When weighing an object of changing weight, *i. e.* when several readings are taken without opening the balance case, a practised operator can bring the beam to balance very quickly; ten seconds should suffice, from the moment the arrestment is released. With glass windows in the case and mica damping vanes on the beam, electrostatic effects are noticeable on dry days. A piece of radioactive material such as Thallium 206 may with advantage be put in the case to disperse electrostatic charges. Disturbances caused by draughts may be lessened by covering the outside of the balance case with metal foil or cardboard.

Vibration which might damage a microchemical balance, and would certainly prevent its use, is tolerated by the torsion balance. Altogether

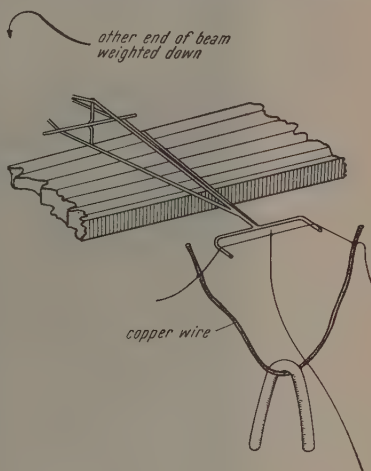


Fig. 4. Method of attaching pan suspension wire to the beam.

it is very docile and convenient in operation, but it should be emphasised that its real accuracy may be lower than is apparent: the linearity of the torsion scale cannot be taken for granted, and is difficult to check; the unsymmetrical disposition of the pans tends to emphasise errors

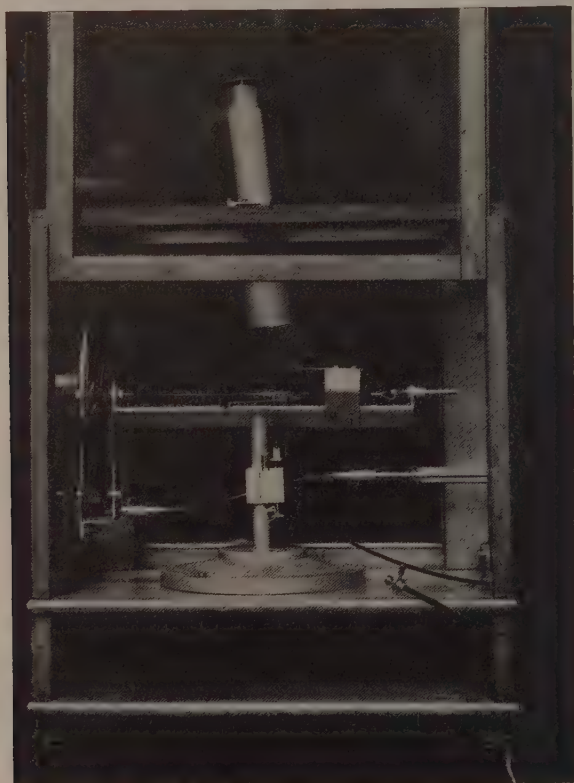


Fig. 5. The balance from the front.

due to the adsorption of water vapour; and the torsion sensitivity varies with temperature to a small extent.

The balance has been successfully used during the past year for a variety of measurements: the change in weight of varnishes as they dry, for which constancy over a period of many weeks is necessary; the solubility of very small samples of ancient paint, demanding sensitivity to small differences of weight; the evaporation rate of solvents from absorbent materials, for which rapid operation is required in order to obtain timed weighings.

Construction.

The details of construction in an instrument of this sort are usually dictated by the materials available. In this case the divided head is the only difficult item. A suitable one may be obtained from a discarded theodolite or other scientific instrument, or from an amateur wireless shop. A wireless tuning dial would have the advantage of being already provided with a slow-motion drive. If a slow-motion drive has to be

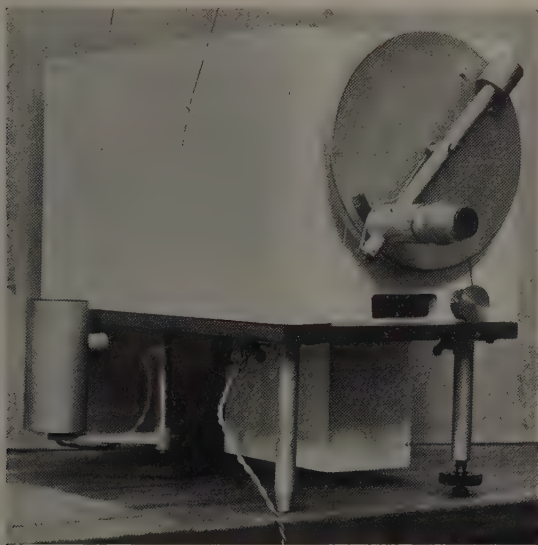


Fig. 6. A more refined version of the balance.

constructed, the rim of the dial should be turned up true in a lathe, and the drive from a 3/16 inch (5 mm) spindle taken through a pair of jockey wheels covered with thick walled rubber tubing (Figures 1 and 7).

The frame of this balance was fabricated from angle iron brazed to a heavy pedestal. The objective lens of the telescope and one of the mirrors are positioned above it on an adjustable mounting; the eyepiece is mounted outside the case. Also attached to the pedestal is a vertically-sliding member to which the pan arrestment cylinder is attached by an arm of stout wire: copper wire is recommended because it can readily be bent with the fingers to align the cylinder with the suspension. When this balance was made, it happened to be most convenient to use a photographic cable release, fitted with a locking screw, to operate the arrestment,

as can be seen in the photographs. The vertical travel of the sliding member should be limited by a set-screw, and adjusted so that the glass cylinder, when raised, takes the whole weight of the pans, and when lowered, just clears the cone when the beam is tilted downwards on that side.

The axle of the torsion head terminates in a short length of 16 S. W. G. (1.6 mm diameter) brass wire, bent into the shape shown in Figure 1.

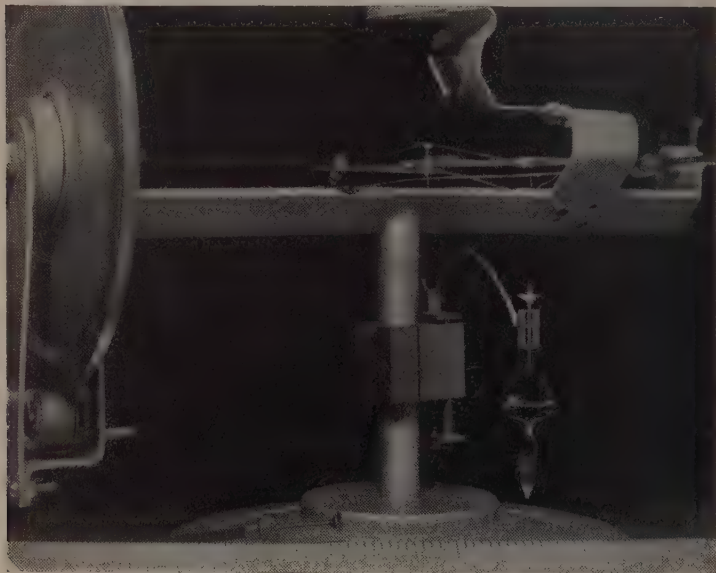


Fig. 7. Close view of the balance.

The torsion ribbon is soft-soldered to one part of this and passes over a crook or elbow which has been filed to have a sharp furrow in it, as nearly as possible on the axis of rotation of the head.

The spring bow by which the ribbon is tensioned is made from two similar lengths of clock spring, silver-soldered together at the ends and riveted or bolted to a soldering tag and a supporting rod respectively. Holes can be drilled in clock spring without difficulty if it is clamped between two pieces of brass and a very sharp twist-drill is used at high speed. In soldering the ends together a small gas-oxygen flame is best, or gas-air if this is not available, and the springs should be held together in a tool-maker's clamp, or in a small vise, with about 2.5 mm projecting, so that the rest of the spring remains cool.

Two designs of beam are shown diagrammatically in Figure 1 and 3, and photographically in Figures 8 and 9. The second of these beams was made for the balance (Figure 6) which incorporated the optical system also shown in Figure 3, so that the mirror was beneath, and a triangular brace could be used in the centre. In both balances the diamond-shaped framework is made of two pieces of glass tubing drawn to a diameter of 0.8 mm. The central tension stay is of rod drawn to 0.6 mm diameter. All three are fused together at the ends, using a microburner.

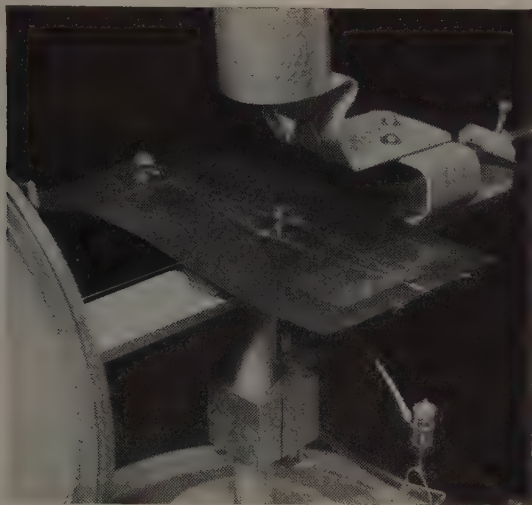


Fig. 8. Detail of the beam and arrestment. A sheet of black paper has been placed below the beam in order to show it more clearly.

No complicated jig is necessary for this operation; the two lengths of tubing, cut a few centimetres longer than will be required and already bent in the middle to an obtuse angle (c. 165°), can be laid flat on a sheet of asbestos or wood, with the ends to be joined projecting over the edge and crossing at the place where they are to be fused together. A strip of wood laid over them, and held down with weights on each end, will keep them in position, while, with one hand holding the projecting ends and the other manipulating the burner, the tubes are fused and the unwanted ends drawn off. The central stay can now be added; it should be held in position by a very light clamp, leaving the other hand free to hold the end to be drawn off. The fused joint should be drawn out to a length of 5 mm beyond the point of fusion, so that the gravity bob or the fork from which the pans are to be suspended may be fixed on

without softening the threefold joint just made. The joints at the centre of the beam are made with Araldite adhesive type 1*. The transverse member is tubular, so that the torsion ribbon may pass through this and be secured at both ends with Araldite. An electric soldering iron with heavy gauge copper wire wrapped round the bit and brought out at one end to a bit about 5 cm long makes a convenient tool for applying the adhesive.

In making the beam of Figure 1, the central vertical strut is given a kink through which may pass the axial tube containing the torsion ribbon. A stronger joint results from this design. The strut is then carried



Fig. 9. The beam employed in the balance shown in Fig. 6.

on below in order that the centre of gravity may be adjusted by sticking small pieces of glass or metal to it. In the other design, these weights can be stuck to the top of the triangular strut. In both cases a 10 B. A. screw and nut might be preferred.

The horizontal wire of the pan suspension is fixed with Araldite to the glass fork. The procedure for mounting it is as follows: a 5 cm length of phosphor-bronze wire is cut and soldered at both ends to a U-shaped piece of copper wire. With a weight of several grams hung on the bottom of the U-piece, the phosphor-bronze wire is looped over the prongs of the fork with the beam suitably supported (Figure 4). The vertical wire is now soft-soldered to the centre of this wire and at right-angles to it. Araldite is applied to the wire where it passes over the forks, and the wire severed from the copper U-piece.

A cone for the pan arrestment can be made of aluminium foil and it should be fixed with Araldite near the top of a glass rod 2 cm $\times$ 0.5 diameter, formed with a hook at the lower end. From this hangs the pan for the weights. The pan itself is a microscope cover slip with the edges thickened by passing them through a small flame: at the same time

* Aero Research Ltd., Duxford.

the corners may be turned up with advantage. The hooks above and below are of fine glass rod fused on to a corner, as can be seen in the two designs of pan illustrated. This pan weights about 0.15 g, while one weighing only half as much can be made from a ring of glass rod with a mica sheet glued to it with Durofix or Araldite; but such a pan cannot be washed so easily, and may lose weight with handling.

When the beam has been installed, the centre of gravity will almost certainly have to be adjusted. Either the beam will be unstable, or the sensitivity will be too low: in the first case the centre of gravity must be lowered, in the second, raised. Large alterations should be made by heating the neck of the gravity bob with the microburner and setting it to a new position. This can be done without dismantling the beam from the balance; one need only slacken the torsion ribbon so that the beam rests on both mica plates. The sensitivity is finally adjusted by attaching small pieces of glass, wire or foil to the beam with adhesive, as previously mentioned. The sensitivity ought not to be higher than that which will cause an easily seen deflection of the crosswire when the torsion head is turned through $1/10^\circ$. With too great a sensitivity, the natural period of oscillation becomes long, and the balance sluggish.

If very rapid weighings are desired, in which accuracy can be sacrificed for speed, as in measurements of evaporation rates, it is very convenient to have a sensitivity as near as possible to $100^\circ/\text{mg}$, so that mental estimation of tenths of a milligram can be made from the dial readings. For this reason it is advisable to glue the beam initially to the torsion ribbon at a point well away from the torsion head, so that a rather large proportion of the ribbon is under the control of the torsion head. Then, with the spring set to a medium extension, the sensitivity is measured roughly against a two milligram weight. It is likely to be too high, owing to the position of the beam along the ribbon. The Araldite adhesive should then be softened by heating it with an iron, and the beam moved a little way towards the head. When a sensitivity near 100° per mg has been attained, a final adjustment can be made by changing the spring tension. The beam, once glued, should not, if it can be avoided, be moved to a new position further from the head, because the remains of adhesive on the ribbon may give trouble. (They could perhaps be carefully chipped off.) A small movement in this direction may be achieved by unsoldering the ribbon from wire terminal piece and resoldering a few mm along, but not so far that tinned ribbon comes over the elbow into the twisting section.

Because these changes in the setting of the beam may have to be made, the telescope objective and the mirror below it should be mounted by means of bolts on a slotted bracket, permitting some movement.

For the final calibration of the torsion head, a number of roughly equal lengths of copper wire, each weighing about 2 mg, should be cut. The sum of the readings when these are weighed separately on the micro-balance can be compared with their collective weight, determined on an analytical balance.

General Data.

Torsion ribbon.

Width	0.28 mm (0.011 in.)
Thickness	0.019 mm (0.00075 in.)
Total length	17 cm
Length of twisting part	9 cm
Tension	c. 100 g
Stress	c. 2×10^9 dynes/cm ²
Maximum torsional stress	c. 5×10^8 dynes/cm ²

Beam.

Total length	14 cm
Arm-length on pan side	6.7 cm
Width at centre	1.3 cm
Height at centre	1.0 cm
Width of fork	3.0 cm
Dia. of central stay (solid)	0.6 mm
Dia. of other members (tubular)	0.8 mm
Weight of bob	0.6 gm
Dia. of pan suspension wires	0.05 mm (0.002 in.)
Mica damping vanes	$50 \times 20 \times 0.03$ mm

Optical System.

Telescope objective lens, dia.	1.8 cm
Telescope objective lens, focal length	12 cm
Eyepiece Magnification	c. 8 $\times$

Performance at Convenient Sensitivity.

Tilt of beam between limits	2.5°
Corresponding angular deflection of crosswire apparent to the eye	35°
Apparent movement of crosswire at distance of most distinct vision due to 1.0 μ g.	0.3 mm
Period	c. 5 seconds
Number of swings after release	c. 3

Acknowledgements.

The author desires to express his obligations to the Government Chemist, Dr. G. M. Bennett, F.R.S., and to the Officer in charge of the Technical Services Division, Mr. A. A. W. Russell, for the provision of facilities which enabled much of the constructional work described in this paper to be accomplished.

He is also indebted to the Trustees of the Nuffield Foundation for the award of a scholarship, forming part of a grant to Mr. *F. I. G. Rawlins* for the purpose of research in the Scientific Department of the National Gallery.

Summary.

A torsion balance is described which approaches the sensitivity of a microchemical balance, while showing some advantages in ease of operation and robustness. Constructional details are given.

Zusammenfassung.

Eine Torsionswaage wird beschrieben, die annähernd die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Waage erreicht, aber leichter zu bedienen und widerstandsfähiger ist. Details ihrer Konstruktion werden beschrieben.

Résumé.

On décrit une balance de torsion dont la sensibilité se rapproche de celle d'une microbalance, mais qui présente quelques avantages dans la facilité des opérations et dans la robustesse. On donne les détails de construction.

References.

¹ *H. M. El-Badry* and *C. L. Wilson*, Royal Inst. Chem. Monograph No. 4, 1950.

² *Eliane Singer*, J. physique Radium **12**, 554 (1951).

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

Mikroanalysen als wichtiges Forschungsmittel der Stahlentwicklung*.

Von

Walter Koch.

Mit 18 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. August 1954.)

Die Stahlanalyse stützt sich heute auf betrieblich erprobte Analysenverfahren, die im Hinblick auf einen möglichst geringen Zeitaufwand und auf geringe Durchführungskosten bereits einen sehr hohen Entwicklungsstand erreicht haben. Diese Analysenverfahren werden laufend weiterentwickelt und dem neuesten Stand der Technik angepaßt. Wenn hier die Bedeutung der Mikroanalyse bei der Entwicklung der Stähle hervorgehoben werden soll, so ist daher nicht an eine Verbesserung der Stahlanalysenverfahren oder an ihren Ersatz durch Mikroverfahren gedacht, sondern an die spezielle neue Aufgabe, die verschiedenen Phasen, aus denen das Gefüge der Stähle besteht, getrennt zu analysieren¹.

Die Bedeutung, die der Phasenanalyse der Stähle zukommt, ist schon seit langem allgemein erkannt. Die Entwicklung von Untersuchungsmethoden, die dieser Aufgabe dienen, steht jedoch noch im Anfang. Man beschäftigt sich mit dem Problem zur Zeit aber in allen stahlerzeugenden Ländern in wachsendem Maße, hängen doch die verschiedenen Eigenschaften, die die Stähle anzunehmen vermögen, wie Härte, Elastizität, Korrosionsverhalten, elektrischer Widerstand, Beständigkeit gegen Alterung, gute Verarbeitbarkeit u. a. m., deren wahlweise Beherrschung der Stahlfachmann anstrebt, entscheidend von Zusammensetzung und Verteilung der Phasen im Stahlgefüge ab.

Ehe nun auf die Untersuchungsmethoden und die Bedeutung der Mikroanalyse im Zusammenhang mit der Stahlforschung eingegangen werden kann, ist es erforderlich, die vorliegende Aufgabe etwas näher zu betrachten.

* Vorgetragen auf der VII. Ordentlichen Hauptversammlung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie in Graz am 3. November 1953.

Die Zahl der verschiedenen Gefügebestandteile, die in Stählen auftreten können, ist sehr groß, nur ein Teil von ihnen ist bekannt. Nur von wenigen der bekannten Gefügebestandteile kennt man ihren Homogenitätsbereich, die Grenzen, in denen sie andere Atome in festen Lösungen aufzunehmen vermögen.

Entsprechend der Bedeutung des Kohlenstoffs als des wichtigsten Legierungselementes der Stähle sind für die Untersuchung auch alle die

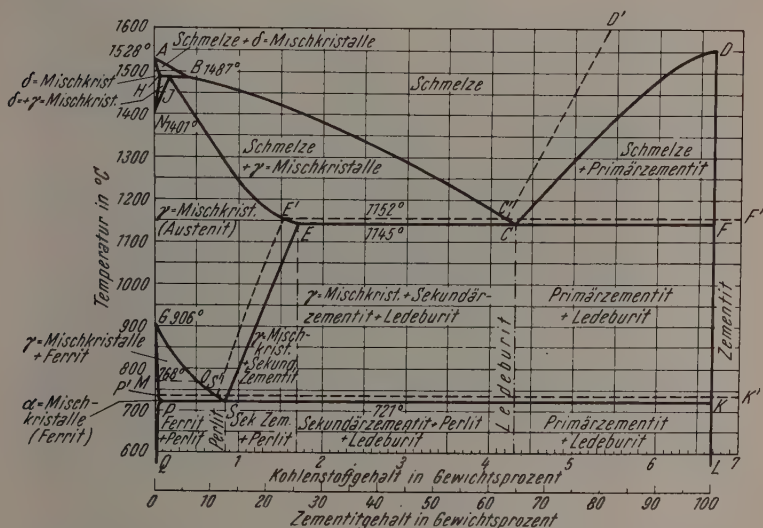


Abb. 1. System Eisen-Kohlenstoff. (Die gestrichelten Linien beziehen sich auf das stabile, die ausgezogenen Linien auf das metastabile System.)

Phasen von besonderer Bedeutung, die in den Stählen den Kohlenstoff enthalten. Dieser Kohlenstoff ist bei hohen Temperaturen in der dort stabilen kubisch-flächenzentrierten γ -Phase des Eisens, Austenit genannt, gelöst (Abb. 1). Er scheidet sich bei der Abkühlung im Temperaturgebiet um etwa 700° C als rhombisches Karbid Fe_3C , Zementit, aus, während das Eisen in die kubisch-raumzentrierte α -Form, Ferrit, übergeht. Diese Umwandlung benötigt Zeit, da sie mit einer Diffusion des Kohlenstoffs verbunden ist, sie kann daher durch Erhöhen der Abkühlungsgeschwindigkeit nach tieferen Temperaturen verschoben werden (Abb. 2). Mit dieser Verschiebung ist eine tiefgehende Veränderung des Gefügebau und sämtlicher Eigenschaften verbunden. Bei genügend hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten wird die Karbidbildung ganz unterdrückt. Aus der festen Lösung des Kohlenstoffs im γ -Eisen bildet sich dann durch

Gitterumklappung eine Kristallform, Martensit, die als eine erzwungene feste Lösung von Kohlenstoff im α -Eisen beschrieben werden kann.

Bei den legierten Stählen verlaufen diese Vorgänge grundsätzlich in der gleichen Weise. An Stelle des reinen Eisenkarbids Fe_3C bilden sich bei langsamer Abkühlung je nach der Affinität des Kohlenstoffs zu den beigegebenen Legierungselementen entweder Karbide von der Kristallform des Fe_3C , in denen jedoch ein Teil des Eisens durch Atome

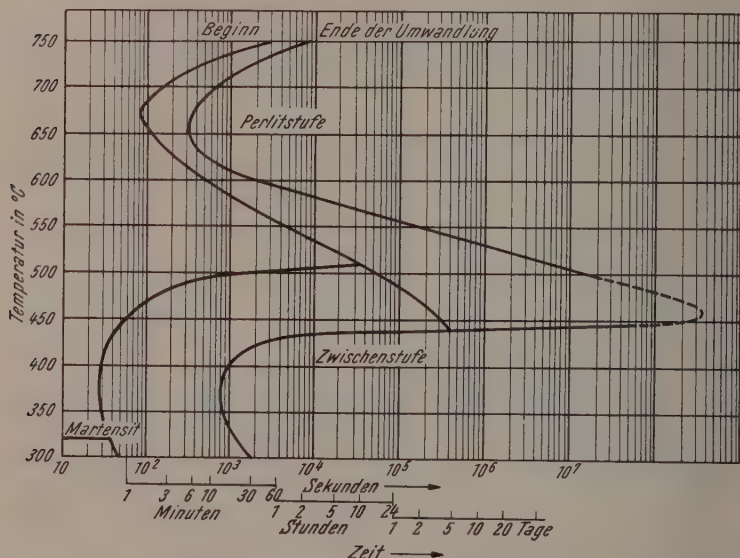


Abb. 2. Umwandlungsschaubild eines Chromstahles.

des Legierungselementes ersetzt ist, oder auch mehr oder weniger stabile Sonderkarbide mit eigenen Kristallformen, die in großer Zahl bekannt sind. Diese Vorgänge hängen, da sie mit einer Diffusion des Kohlenstoffs und der Legierungselemente verbunden sind, in noch weit höherem Maße von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, als die Umwandlungen der unlegierten Kohlenstoffstähle.

Die Untersuchung dieser Vorgänge steht wegen ihrer großen theoretischen und praktischen Bedeutung seit langer Zeit im Mittelpunkt der Konstitutionsforschung der Stähle. Sie stützte sich bisher vornehmlich auf die Aufnahme von Umwandlungsisothermen, wie sie der Abb. 2 zugrunde liegen. Dabei wird die Stahlprobe von Temperaturen im Existenzbereich des homogenen Austenits auf eine Versuchstemperatur unterhalb des Perlitgleichgewichtes abgeschreckt und bei dieser isotherm gehalten, bis die unterkühlte Umwandlung abgelaufen ist. Der Gang

der Umwandlung wird dabei an irgendeiner geeigneten Eigenschaft, z. B. im Dilatometer oder im Magnetometer verfolgt. Die Zusammenfassung der so erhaltenen Isothermen über den gesamten interessierenden Temperaturbereich liefert eine Vorstellung vom Ablauf der Umwandlung in Abhängigkeit von Umwandlungstemperatur und -zeit, wie sie in Abb. 2 gegeben ist.

Ähnlich dem Kohlenstoff verhält sich der Stickstoff im Stahl. Auch er hat eine relativ hohe Löslichkeit im γ -Eisen und eine entsprechend niedrige im α -Eisen, so daß man neben Karbiden vielfach auch Nitride der Elemente als Phasen im Eisen findet. Neben den Eisennitriden

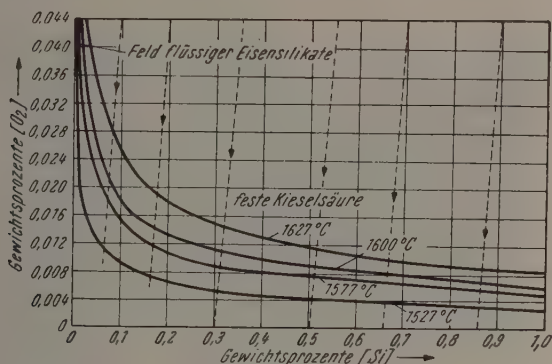


Abb. 3. Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisenschmelzen, abhängig von ihrem Si-Gehalt.

Fe_4N und Fe_2N treten im Stahl auch Nitride der Legierungselemente, Aluminiumnitrid, Titanitrid, Vanadiumnitrid, Chromnitrid u. a. m. auf.

Zu der Gruppe von Gefügebestandteilen, die wie Karbide und Nitride durch Wärmebehandlungen wesentliche Beeinflussungen ihrer Zusammensetzung und ihres Aufbaus erfahren können, gehören auch noch eine Reihe von intermetallischen Verbindungen, die das Eisen mit verschiedenen seiner Legierungsmetalle eingeht, sowie Verbindungen des Phosphors mit dem Eisen und den Legierungsbestandteilen.

Neben diesen Gefügebestandteilen gibt es eine weitere Gruppe, die man unter dem Begriff „Einschlüsse“ zusammenfaßt. Sie sind, wenn sie in größerer Zahl oder relativ groß auftreten, oft Ursache von Werkstofffehlern. Es sind vornehmlich Verbindungen des Sauerstoffs und des Schwefels, die bereits im flüssigen Stahl oder bei seiner Erstarrung entstanden sind und bei Wärmebehandlungen keine grundsätzlichen chemischen Veränderungen erfahren. Sie verändern lediglich bei Warmverformungen ihre Gestalt.

Die Entstehung der Einschlüsse im Stahl ist metallurgisch bedingt. Die Eisenschmelze hat ein Lösungsvermögen für Sauerstoff, das sich mit der Temperatur stark erhöht (Abb. 3). Bei Stahlschmelzen hängt

diese Löslichkeit außerdem sehr stark von den in der Schmelze vorhandenen Legierungsmetallen ab. Alle Elemente mit einer höheren Affinität zum Sauerstoff als das Eisen, wie z. B. Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Aluminium, setzen die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Eisenschmelze stark herab. Aus der Abb. 3 ersieht man die Abhängigkeit der Löslichkeit sowohl von der Temperatur als auch vom steigenden Siliciumgehalt.

Kühlt man eine Stahlschmelze von hoher Temperatur ab, so entmischt sie sich entsprechend der absinkenden Löslichkeit und es scheiden sich Oxyde aus. Bei einer solchen Entmischung trennen sich Metall

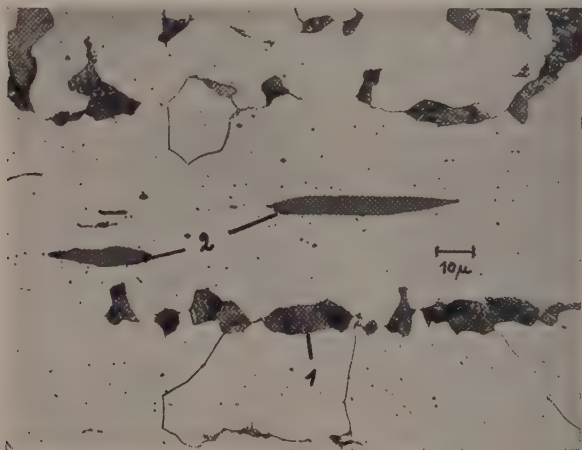


Abb. 4. Karbide in lamellarem Perlit (1) sowie Oxyd- und Sulfideinschlüsse (2) im Schliffbild eines Stahles.

und Oxyd aber trotz der geringeren Dichte der Oxyde nicht vollständig. Nur ein Teil der Oxyde steigt aus dem Stahlbad in die Schlacke auf, ein anderer Teil verbleibt in feiner Verteilung im Stahl und bildet darin die Einschlüsse. Wie groß der aufsteigende und der verbleibende Anteil ist, hängt in erster Linie von der Zusammensetzung und Natur der Einschlüsse ab. Oxyde mit relativ niedrigem Schmelzpunkt, die bei der Erstarrung der Stähle noch flüssig sind, steigen leichter aus der Schmelze auf als feste. Die Ermittlung von Zusammensetzung und Struktur der oxydischen Einschlüsse gibt daher auch Hinweise auf den erzielbaren Reinheitsgrad der Stähle und auf die beim Schmelzen einzuschlagenden Wege. Die Ergebnisse der Einschlußuntersuchungen sind daher besonders für den Metallurgen wichtig.

Ähnlich wie für Sauerstoff hat die Stahlschmelze auch ein Lösungsvermögen für Schwefel und neben den Oxyden scheiden sich auch Sulfide

aus der Schmelze aus. Oxyd- und Sulfideinschlüsse kommen oft in engem Zusammenhang miteinander vor.

Das Lösungsvermögen der Stahlschmelze für Sauerstoff und Schwefel ist nicht die einzige Ursache für das Auftreten von Einschlüssen. Beim Gießen können auch Teile der Schlacke und des feuerfesten Materials in den Stahl gelangen und diese können im Stahl wiederum mit den ausgeschiedenen Oxyden reagieren.

In metallographischen Bildern von Stählen erkennt man die verschiedenen Gefügebestandteile. In Abb. 4 sind beispielsweise neben den



Abb. 5. Verschiedene Ausbildungsformen der Nitride (1) im Schliffbild eines Stahles.

Karbiden Ausscheidungen von Oxyd- und Sulfideinschlüssen zu sehen. Abb. 5 gibt einen Ausschnitt eines stickstoffhaltigen Stahles wieder. Man erkennt in diesem Bild die verschiedene Art der Ausbildung von Nitriden.

Über die Feststellung hinaus, daß es sich bei den in den Bildern zu erkennenden Bestandteilen um Karbide, Nitride oder Oxyd- und Sulfideinschlüsse handelt und daß sie im Gefüge eine besondere Anordnung haben, vermag die metallographische Untersuchung aber zumeist keine Auskunft zu geben. Mit metallographischen Mitteln bestimmt man nur Art und Anordnung, nicht Zusammensetzung und Struktur der Gefügebestandteile.

In der Metallographie bedient man sich zur Kenntlichmachung der verschiedenen Gefügebestandteile spezifischer Ätzmittel, die das Grundmetall und die Gefügebestandteile verschieden stark angreifen oder

besonders färben. Dabei erfolgt vielfach bereits eine teilweise Freilegung bestimmter Gefügebestandteile. Will man die Zusammensetzung und Struktur der Gefügebestandteile eingehender untersuchen, so muß man sie völlig freilegen. Das geschieht bei der elektrolytischen Isolierung. Man löst das Grundmetall unter bestimmten elektrochemischen Bedingungen und erhält als Rückstand das Isolat, ein Gemenge der ungelösten Gefügebestandteile. Man gewinnt so aus einem Stahl die darin vorhandenen Karbide, Nitride, Sulfide, Oxyde und intermetallischen Verbindungen.

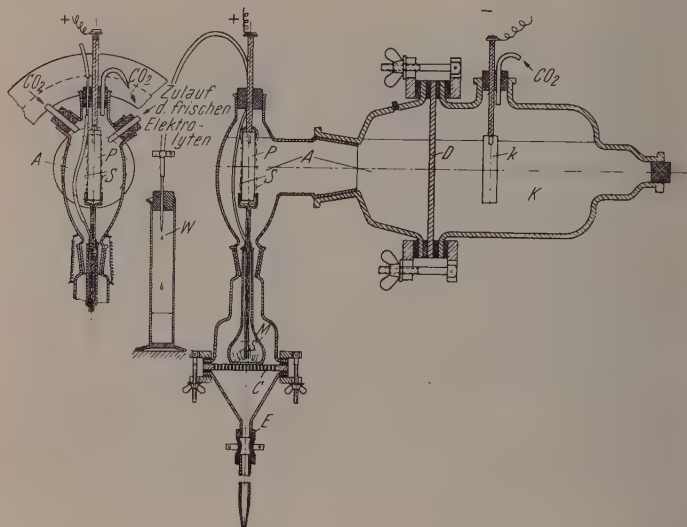


Abb. 6. Gerät zur elektrolytischen Isolierung der Gefügebestandteile in Stählen.

A Anodenraum; C Cellafilter mit untergelegtem Papierfilter und Siebplatte aus Porzellan; D Diaphragma; E Abtropfvorrichtung für den gebrauchten Elektrolyten; K Kathodenraum; k Kathode; M Meßkölbchen zum Auffangen des Elektrolyten (Ferritanalyse); P Probe (Anode); S Schlieren; W abtropfendes Wasser aus dem Meßkölbchen.

Abb. 6 zeigt eine Skizze des Gerätes zur elektrolytischen Isolierung der Gefügebestandteile. Das zu untersuchende Stahlstück ist Anode, während die Kathode aus einem Weicheisenstück besteht. Anode und Kathode sind voneinander durch ein Diaphragma getrennt. Die elektrochemischen Bedingungen — Wahl des Elektrolyten etc. — müssen den jeweils vorliegenden Verhältnissen angepaßt werden. Sie können an der Anode nicht beliebig lange so gehalten werden, daß ein chemischer Angriff der Karbide unterbleibt. Man löst daher nur einen relativ dünnen Mantel von der Probe ab und entnimmt die kleine Menge der so freigelegten Gefügebestandteile von der Probe mit Hilfe von Ultraschall. Gleichzeitig fängt man in dem Apparat den zugehörigen gelösten Anteil

in Form der von der Probe absinkenden Schlieren in einem Meßkölbchen auf und bestimmt in der aufgefangenen Lösung die Zusammensetzung des aufgelösten Grundmetalls.

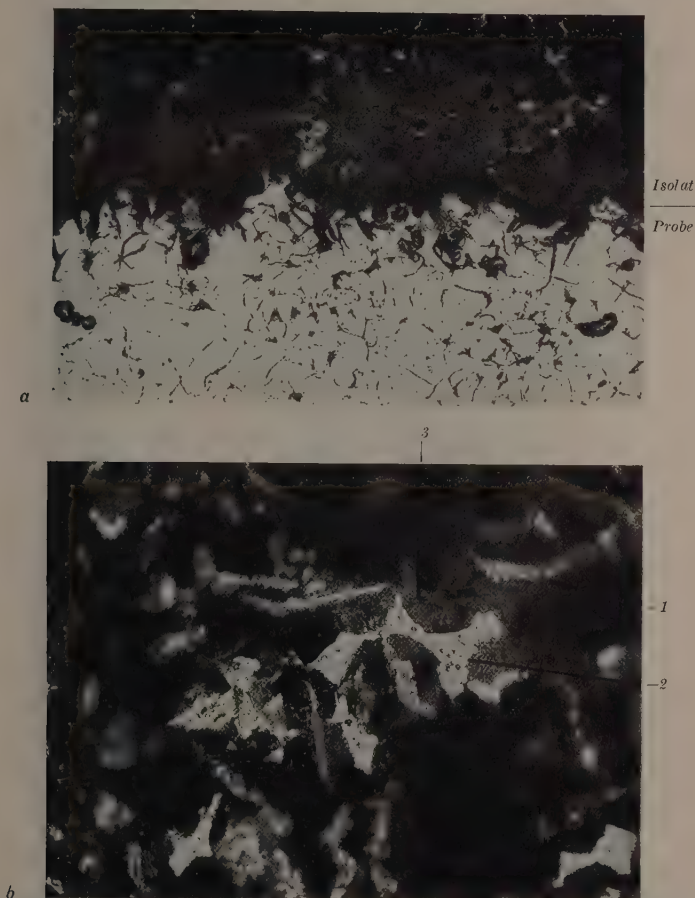


Abb. 7. Vordringen des elektrolytischen Angriffs von der Probenoberfläche in das Innere (a). Die freigelegten Gefügebestandteile Graphit (1), Phosphide (2) und Karbide (3) sind bei stärkerer Vergrößerung (b) deutlich zu erkennen.

Abb. 7 zeigt an einem Schliffbild, bei dem die nach einer Isolierung an der Stahlanode anhaftenden Bestandteile mit Kunstharz fixiert werden konnten, wie der elektrochemische Angriff von der Probenoberfläche her in das Materialinnere vordringt. Bei der abgebildeten Roheisenprobe

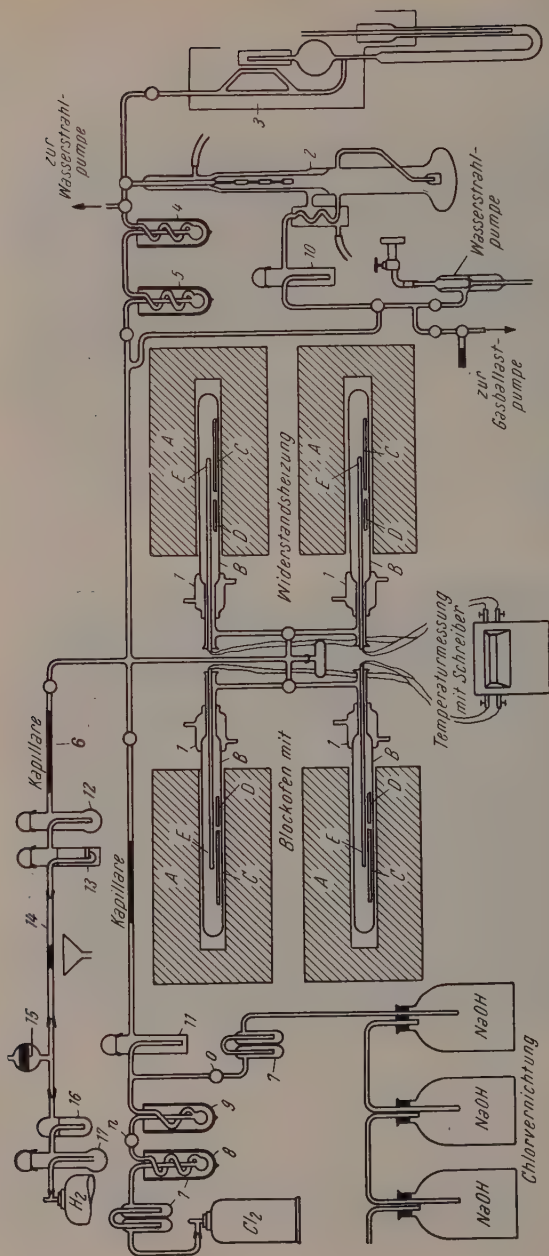


Abb. 8. Apparat zur Abtrennung der Oxyleinschlüsse durch Chlorierung und Vakuumsublimation.

A Ofen; B Quarzrohr; C Schiffchen mit Probe; D Schiffchen mit Karbid; E Thermoelement. 1 Kühkopf; 2 Hochvakuumpumpe; 3 Vakuumeter; 4 Ausfrierspirale, Sicherheitsgefäß; 5 Ausfrierspirale; 6 Kapillare; 7 Blasenähler; 8 Ausfrierspirale; 9 Chlorverfälligung; 10 Trockenturm mit Ätznatron; 11 Trockenturm mit $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O$; 12 Trockenturm mit $NaOH$; 13 Waschflasche mit Schwefelsäure 1,84; 14 Quarzrohrföhen mit Palladiumasbest; 15 Überdruckventil 0,2 atü; 16 Blasenähler mit Schwefelsäure 1,84; 17 Trockenturm mit KOH .

erkennt man die freigelegten Graphitlamellen, die Karbide und weiterhin Phosphide, die aus dem Steaditeutektikum freigelegt wurden.

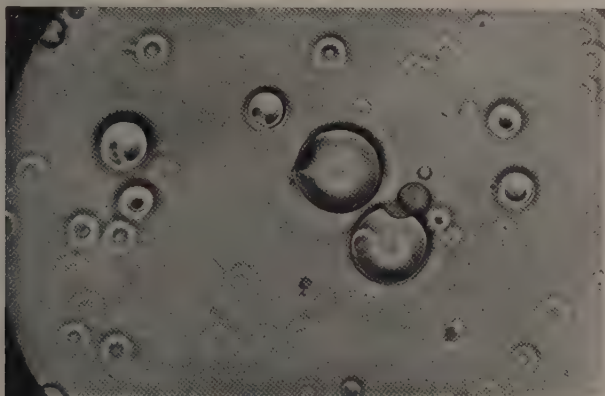


Abb. 9 a—c. Durch Isolierung freigelegte Oxyde.

Abb. 9a. Kugelförmige, glasige Silikate. 200 : 1.

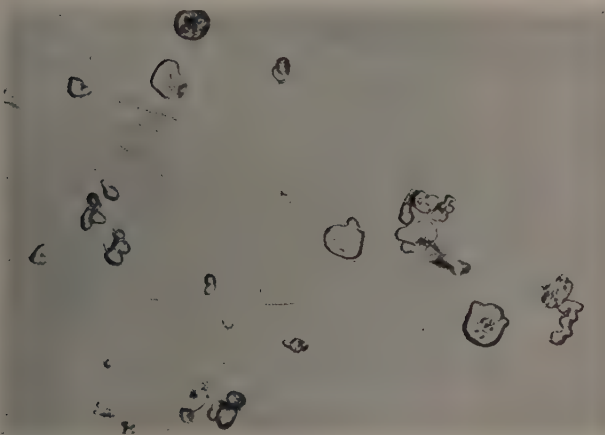


Abb. 9b. Kristallisierter Korund. 500 : 1.

Hat man die freigelegten Gefügebestandteile von der Oberfläche der überätzten Probe mit Hilfe von Ultraschall entfernt, so werden sie von der Elektrolytlösung durch Auswaschen und Zentrifugieren befreit und anschließend in ein organisches Mittel, zumeist in Alkohol übergeführt.

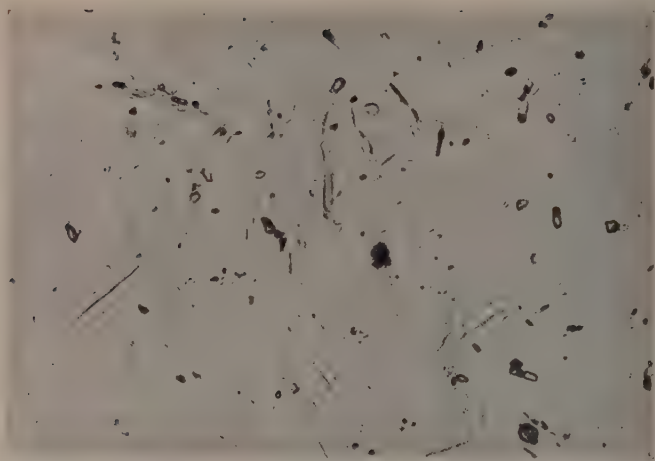


Abb. 9c. Beim Schmieden langgestreckte gläserne Silikate.

Die Trennung der verschiedenen im Gemenge vorliegenden Gefügebestandteile stößt noch auf mancherlei Schwierigkeiten. Die dazu bisher entwickelten Verfahren gestatten zumeist nur die Freilegung eines der im Gemenge vorhandenen Bestandteile unter Verlust der übrigen.

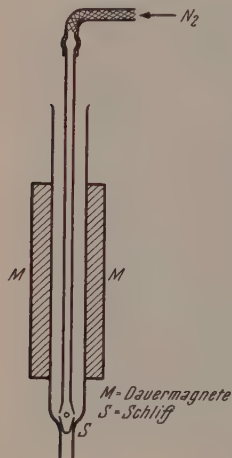


Abb. 10. Gerät zur Abtrennung des ferromagnetischen Eisenkarbids aus dem Isolat.

So gewinnt man z. B. die Oxydeinschlüsse dadurch, daß man auf das trockene Isolat bei etwa 100° C Chlor einwirken läßt. Karbide, Sulfide, Nitride und intermetallische Verbindungen reagieren mit dem Chlor und man kann die gebildeten Chloride später durch eine Sublimation von den Oxyden trennen, die mit dem Chlor unter den gegebenen Verhältnissen nicht reagieren. Diese Trennung wird in dem in Abb. 8 wiedergegebenen Gerät durchgeführt, das so gebaut ist, daß gleichzeitig acht Proben nebeneinander behandelt werden können. Abb. 9 zeigt einige Beispiele der so freigelegten Oxyde. Entstanden sie im Stahl flüssig, so haben sie im allgemeinen im Stahlguß noch die Kugelform. Entstanden sie fest, so sind sie kristallin. Erweichen Einschlüsse noch bei Schmiedetemperaturen, so werden sie langgestreckt.

Zur Abtrennung bieten sich weiterhin verschiedene spezifische Eigenschaften der isolierten Gefügebestandteile an.

Das ferromagnetische Eisenkarbid läßt sich von den anderen Gefügebestandteilen magnetisch abscheiden. Das dazu benötigte Gerät ist in

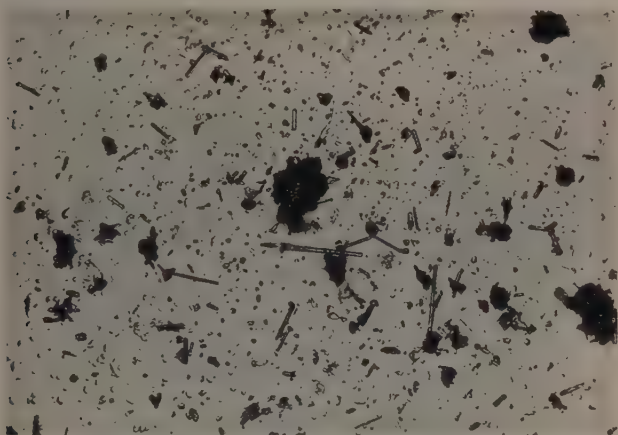


Abb. 11a und b. Aluminiumnitride im Isolat eines stickstoffhaltigen aluminiumlegierten Stahles.

Abb. 11a. Vor magnetischer Abtrennung der Eisenkarbide. 500:1.

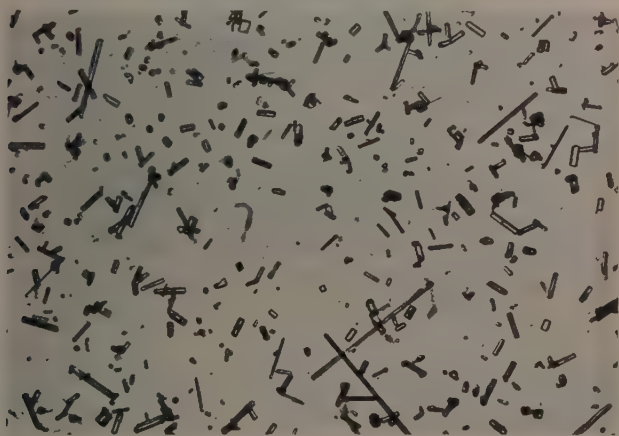


Abb. 11b. Nach magnetischer Abtrennung der Eisenkarbide. 500:1.

Abb. 10 abgebildet. Das Isolat wird in Alkohol suspendiert, von einem Gasstrom aufgewirbelt und an den Magneten vorbeigeführt. Dabei setzt sich das magnetische Karbid an den Teilen der Glaswandung an, an

denen die höchste Feldstärke durch die zwei Dauermagneten aufrechterhalten wird. Nach dem Abscheiden des magnetischen Anteils entnimmt man den unmagnetischen mit der Lösung durch Heben des mittleren Stopfens. Den magnetischen Anteil spült man später, nach Entfernen der Dauermagneten, ebenfalls mit Alkohol aus dem Gerät. Abb. 11 zeigt

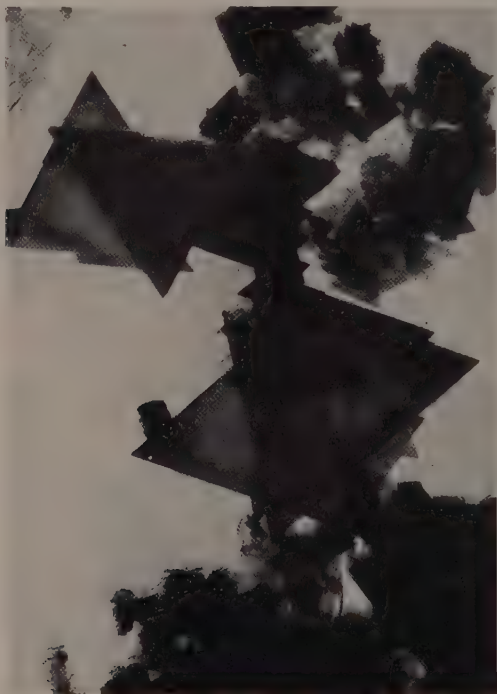


Abb. 12 a und b. Wolframkarbide aus einem Wolframstahl.

Abb. 12a. Vor magnetischer Abtrennung der Eisenkarbide. 75000:1.

den Erfolg einer solchen Magnettrennung. Ein Gemenge von Karbiden und Nitriden, wie es bei der Isolierung stickstoffreicher Stähle anfiel, wurde auf diese Weise getrennt. Das Bild zeigt das Gemenge vor der Trennung und die rein isolierten Nitride nach der Trennung. Abb. 12 zeigt als weiteres Beispiel die Abtrennung von magnetischem Eisenkarbid von unmagnetischen Wolframkarbiden, die durch ihre charakteristische dreieckige Form auffallen. Auch hier zeigt das Bild zunächst das Gemenge und weiterhin das vom Eisenkarbid freigelegte Wolframkarbid.

Spezifisch leichte Bestandteile, wie Graphit und Kieselsäure, lassen sich von spezifisch schweren Bestandteilen durch Zentrifugieren mit Lösungen hoher Dichte trennen. Dazu dient der in Abb. 13 im Prinzip abgebildete Zentrifugeneinsatz. Die leichten Bestandteile sammeln sich in der oberen Falle, die schwereren in der unteren.

Weitere Bestandteile können auf einfachste Art (Abb. 14) auch durch eine Flotation aus dem Gemenge abgetrennt werden, und es ist

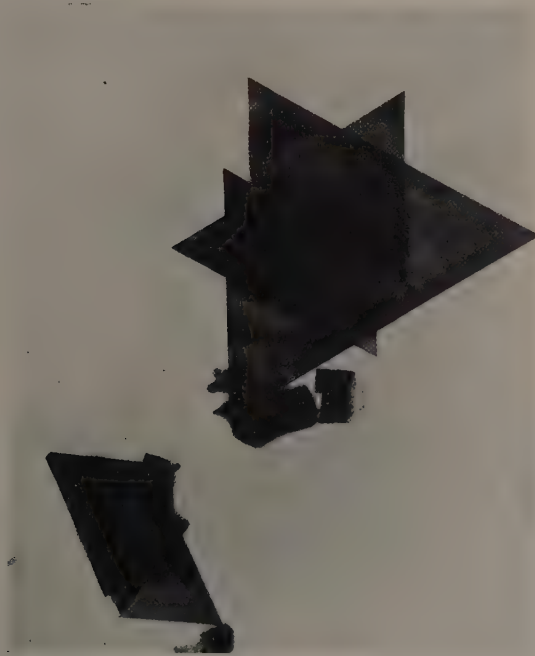
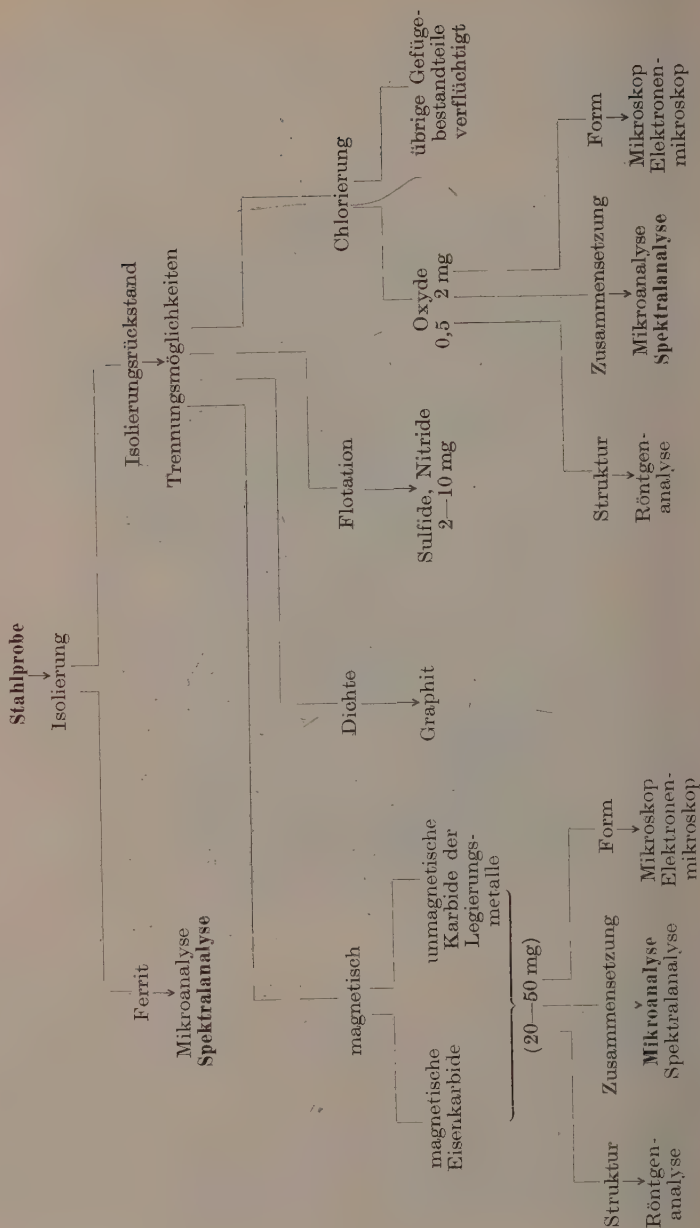


Abb. 12b. Nach magnetischer Abtrennung der Eisenkarbide.

auch in besonders gelagerten Fällen möglich, größere, durch ihre Form auffallende Gefügebestandteile unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Manipulators (Abb. 15) aus einem Isolatgemenge abzuscheiden und sie getrennt der Untersuchung zuzuführen. Abb. 16 illustriert den Erfolg einer solchen Abtrennung. Wiederum ist zunächst das Gemenge und danach der freigelegte Einschluß zu erkennen.

In vorstehendem Schema sind die Wege, die zur Isolierung der Gefügebestandteile bisher beschritten wurden, zusammengefaßt. Zur Charakterisierung der mikroanalytischen Aufgabe enthält dieses Schema auch

Überblick über die Wege zur Isolierung der Gefügebestandteile.



Angaben über die Mengen der verschiedenen Bestandteile, die im Mittel bei einer Isolierung aus den Stählen gewonnen werden. Diese Mengen bewegen sich von etwa 0,5 mg bis zu max. 50 mg. Sie sind zur Unter-



Abb. 13. Trennung der Isolate nach der Dichte unter Verwendung spezifisch schwerer Flüssigkeiten.

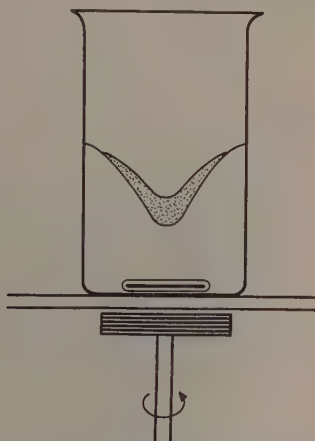


Abb. 14. Trennung der Isolate durch spezifische Absorption in verschiedenen nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten.



Abb. 15. Gerät zur Trennung verschiedener Teile eines Isolates.

suchung aber noch so aufzuteilen, daß außer der mikroanalytischen Untersuchung eine Röntgenstrukturuntersuchung und eine mikroskopische bzw. übermikroskopische Untersuchung stattfinden kann. Man hat daher

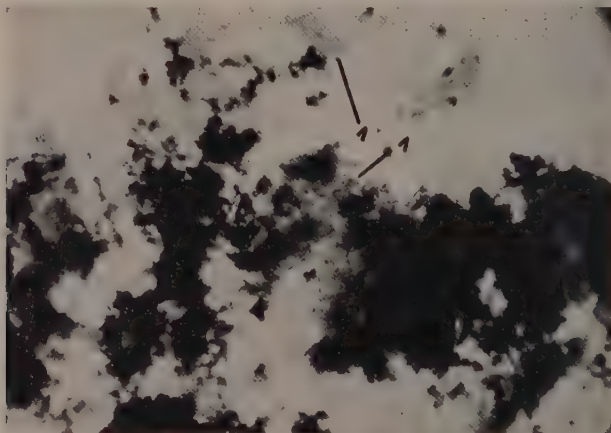


Abb. 16 a—c. Abtrennung besonders charakteristischer Einschlüsse mit Hilfe eines Mikromanipulators.

Abb. 16a. Das Isolatgemenge unter den Manipulator mit charakteristischen Einschlüssen (1). 30:1.

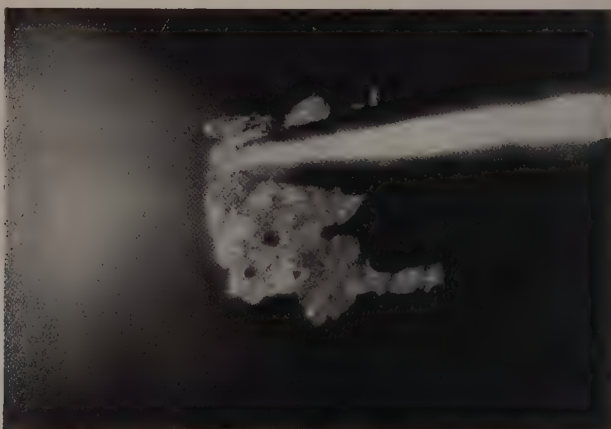


Abb. 16b. Erfassung des Einschlusses mit der Mikropinzette. 30:1.

im Mittel zur Mikroanalyse der Karbide (Bestandteile: Kohlenstoff, Stickstoff, Eisen, Mangan, Chrom und gegebenenfalls noch einige weitere Legierungsbestandteile) nicht mehr als etwa 15 mg zur Verfügung. Zur

analytischen Erfassung der Nitridbestandteile: Stickstoff, Eisen, Aluminium, Mangan, Chrom, Vanadin, sind selten mehr als 5 mg verfügbar und zur Bestimmung der Einschlüsse (Bestandteile: Kieselsäure, Tonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Chromoxyd, Titansäure, Kalk, Magnesia und Phosphat) hat man selten mehr als 0,1 mg zur Verfügung.

Die mikroanalytische Untersuchung dieser isolierten Gefügebestandteile erfolgt zur Zeit teils spektrochemisch², teils photometrisch und titrimetrisch³. Die verschiedenen Arbeitsweisen mußten dabei miteinander

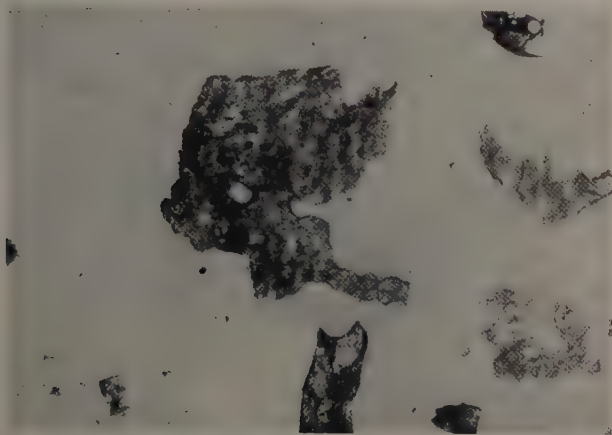


Abb. 16c. Zur Untersuchung abgetrennte Einschlüsse. 30 : 1.

kombiniert werden, um so viele Bestandteile als möglich mit einer Einwaage zu erfassen. Die spektrochemischen Verfahren erreichen eine besonders hohe Empfindlichkeit. Es lassen sich z. B. mit einer Einwaage von 0,05 mg die oben angeführten Bestandteile eines Oxydeinschlusses noch quantitativ mit einem mittleren Fehler der einzelnen Bestimmung von 3% bestimmen. Besondere Schwierigkeiten bereitet es jedoch, die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor — für die zur Zeit noch getrennte Einwaagen erforderlich sind — in die Trennungsgänge einzubeziehen. Bei dem derzeitigen Stand der mikroanalytischen Technik konnten daher in vielen Fällen an Stelle vollständiger Untersuchungen nur Teilanalysen der isolierten Bestandteile durchgeführt werden.

Wenn die Untersuchung der Gefügebestandteile in Stählen durch elektrolytische Freilegung, Trennung der Isolate und anschließende Mikroanalyse noch in vielen Teilabschnitten der methodischen Ent-

wicklung und Ergänzung bedarf, so hat sie auf verschiedenen Gebieten doch schon ihre große Bedeutung unter Beweis stellen können und zu wichtigen neuen Erkenntnissen geführt. Auf die verschiedenen bisher mit diesen Verfahren bearbeiteten Gebiete⁴ kann hier nicht im einzelnen eingegangen werden. Um die Untersuchungsmöglichkeiten, die durch Isolierung und Mikroanalyse erschlossen sind, zu kennzeichnen, sei jedoch eines der behandelten Probleme herausgegriffen.

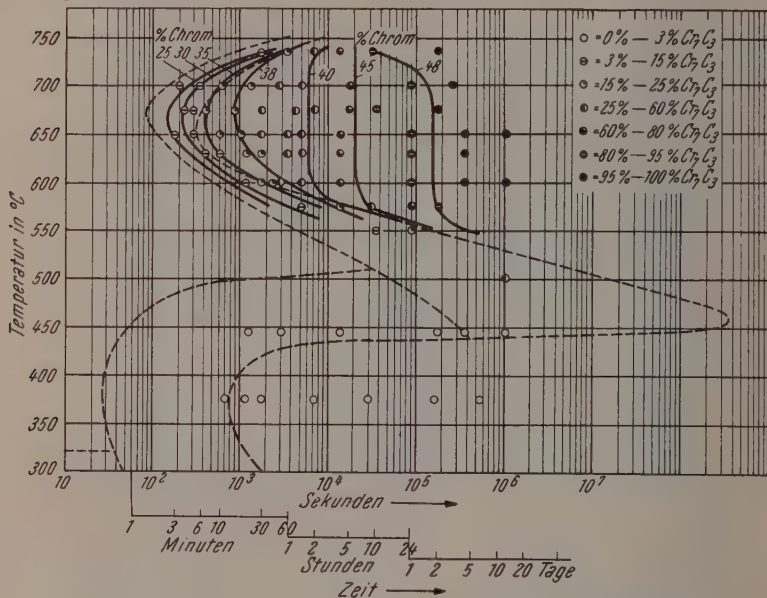
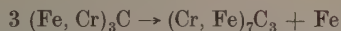


Abb. 17. Ablauf der Chromkarbidbildung in einem Stahl mit 0,43% C und 3,52% Cr.

F. Wever und W. Koch⁵ stellten erstmals bei der Untersuchung eines Chromstahles, vgl. Abb. 2, fest, daß die Chromgehalte der bei der Umwandlung in verschiedenen Temperaturbereichen entstehenden Karbide sehr unterschiedlich waren, mit der Haltezeit zunahmen und daß bei langen Haltezeiten nach beendeter Austenitumwandlung sich noch die Struktur der anfänglich gebildeten rhombischen Eisenkarbide Fe₃C in die des hexagonalen Chromkarbids Cr₇C₃ umwandelte. Unklar blieb bei diesen ersten Untersuchungen, wie diese Umwandlung im einzelnen erfolgte. In einer weiteren Arbeit⁶ stellte man dann mit Hilfe von mehr als 200 Isolierungen, Mikroanalysen und Strukturbestimmungen fest (Abb. 17), wie sich diese Chromanreicherung und -umwandlung zeitlich vollzog.

Der Ablauf der Umwandlungsreaktion



im Gefüge des festen Stahles konnte dann durch übermikroskopische Untersuchungen der isolierten Karbide dahingehend geklärt werden,

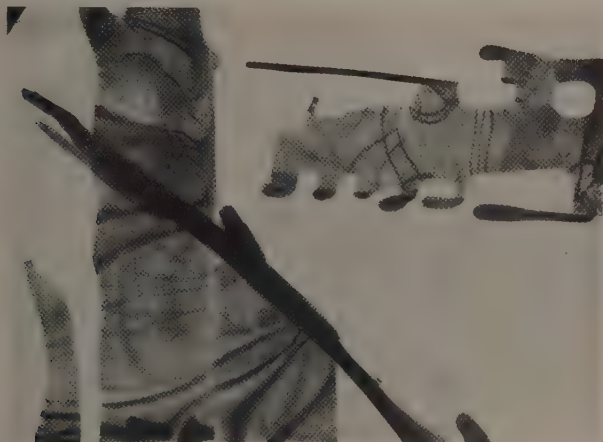


Abb. 18 a und b. Bildung des hexagonalen Chromkarbids an den Lamellen aus rhombischem Eisenkarbid.

Abb. 18a. Am Lamellenrand. 50000:1.

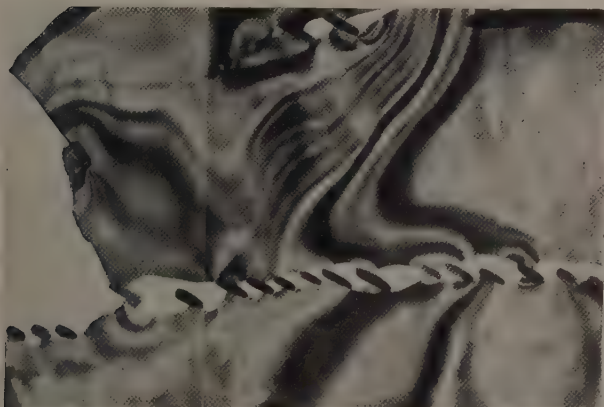


Abb. 18b. Im Innern einer Lamelle. 30000:1.

daß sich (Abb. 18) Keime des hexagonalen Chromkarbids (a) zunächst in bestimmten Orientierungen an den Eisenkarbidlamellen (b) bilden.

Diesen Keimen wird dann laufend durch Diffusion Chrom und Kohlenstoff zugeführt, so daß das hexagonale Chromkarbid wächst, während die umgebenden rhombischen Eisenkarbidlamellen aufgelöst werden. Diese Art des Reaktionsablaufs im festen Stahl steht in bester Übereinstimmung mit den Eigenschaftsänderungen, wie sie beim Ablauf dieses Vorganges beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit der Isolierung der Gefügebestandteile in Stählen erwächst der anorganischen Mikroanalyse ein neues umfangreiches Arbeitsgebiet von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Die Untersuchung der isolierten Gefügebestandteile muß mikroanalytisch erfolgen, da zu meist nur Mengen von 1 bis 15 mg der verschiedenen Phasen aus dem Stahlgefüge freigelegt werden können, die analytisch, röntgenographisch und mikroskopisch bzw. übermikroskopisch zu untersuchen sind. Die neuen Verfahren sind bereits in großem Umfang — trotzdem sie noch voll in der verfahrenstechnischen Entwicklung stehen — zur Verfolgung des Ablaufs metallurgischer Reaktionen und bei der Werkstoffentwicklung eingesetzt und führten zu wertvollen neuen Erkenntnissen.

Summary.

In connection with the isolation of the structural constituents of steels, inorganic microanalysis opens a new extensive field of the highest economic importance. The study of the isolated constituents must follow microanalytical lines since ordinarily the quantities of the various phases which can be liberated from the structure of the steel do not exceed 1 to 15 mg, and these have to be investigated analytically, by x-ray methods, microscopically or supermicroscopically. The new procedures are already of considerable scope — although they are still largely in the state of technical development — for following the course of metallurgical reactions. They have been introduced into the development of materials and have led to valuable new knowledge.

Résumé.

En liaison avec l'isolement des constituants structuraux de l'acier, la micro-analyse minérale s'accroît d'un nouveau domaine de travail étendu et de grande importance économique. L'investigation des constituants isolés doit avoir lieu du fait que seulement des quantités de 1 à 15 mg de phases différentes sont libérés de l'acier et examinés analytiquement, röntgenographiquement, microscopiquement ou ultramicroscopiquement. Les nouveaux procédés sont déjà en oeuvre sur une grande échelle (bien qu'ils n'aient pas encore acquis leur plein développement technique) à la poursuite du terme des réactions métallurgiques. S'établissant dans le développement de l'usine, ils conduisent à de nouvelles connaissances précieuses.

Literatur.

¹ P. Klinger und W. Koch, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 49 (1938); Arch. Eisenhüttenwes. 11, 569 (1937/38); Stahl u. Eisen 1938, 577.

E. Houdremont, P. Klinger und *G. Blaschczyk*, Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 257 (1941/42); Techn. Mitt. Krupp, A; Forschungsber. **4**, 311 (1941). — *P. Klinger* und *W. Koch*, Stahl u. Eisen **68**, 321 (1948). — *W. Koch*, Stahl u. Eisen **69**, 1 (1949). — *P. Klinger* und *W. Koch*, Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Düsseldorf: Verlag Stahleisen. 1949. — *W. Koch, I. Ramsauer* und *M. v. Stackelberg*, Arch. Eisenhüttenwes. **25**, 93 (1954).

² *W. Koch* und *S. Eckhard*, Forschungsber. des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 48 (1953). — *F. Wever, W. Koch* und *G. Wiethoff*, Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 383 (1953); Forschungsber. des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 50 (1953).

³ *P. Klinger, W. Koch* und *G. Blaschczyk*, Angew. Chem. **1940**, 537; Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **3**, 255 (1941); Stahl u. Eisen **1941**, 976.

⁴ *E. Houdremont, W. Koch* und *H. J. Wiester*, Arch. Eisenhüttenwes. **18**, 147 (1944/45); Stahl u. Eisen **69**, 73, 80 (1949). — *W. A. Fischer* und *W. Koch*, Arch. Eisenhüttenwes. **21**, 345 (1950). — *W. Koch*, Berichte der Deutschen keramischen Gesellschaft e. V. und des Vereins Deutscher Emaille-Fachleute e. V. **27**, 293 (1950). — *W. Koch, H. Wentrup* und *O. Reif*, Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 15 (1951). — *W. Koch*, Stahl u. Eisen **72**, 1056 (1952). — *K. Born* und *W. Koch*, Stahl u. Eisen **72**, 1268 (1952). — *W. Koch* und *J. Bruch*, Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 457 (1953). — *K. Born*, Stahl u. Eisen **74**, 822 (1954). — *W. Koch* und *F. Wever*, Stahl u. Eisen **74**, 264 (1954).

⁵ *F. Wever* und *W. Koch*, Arch. Eisenhüttenwes. **21**, 143 (1950).

⁶ *F. Wever* und *W. Koch*, Stahl u. Eisen **74**, 989 (1954).

Pharmazeutische Abteilung der Ciba AG. Basel, Schweiz,
Mikro-analytisches Laboratorium.

Vibrationsfreie Wägetische für Mikrowaagen.

Von

Heinrich Gysel und Werner Strebel.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Oktober 1954.)

Während vielen Jahren war das Wägen mit Mikrowaagen in einzelnen unserer Laboratoriumsräume eine unerfreuliche Arbeit. Vibrationen, hervorgerufen durch Rotationsmaschinen, Pressen und andere maschinelle Einrichtungen, die sich in tiefergelegenen Räumen befinden, pflanzten sich in unserem Eisenbetongebäude bis zu den Waagen fort und verhinderten gelegentlich während Stunden ein genaues Wägen. (Auf den Wägetischen liegende Pinzetten und kleinere Geräte vibrierten dann hörbar!) Beim Wägen zeigten sich die Störungen so, daß sich die Balken der von uns benützten Bungewaagen langsam auf ihren Schneiden verschoben, d. h. daß sich die Zeiger der optischen Skala mehr oder weniger schnell aus dem Blickfeld bewegten.

Alle Arten von käuflichen Antivibrations-Unterlagen und Antivibrations-Tischen, die wir ausprobierten, bewirkten keine merkliche Verbesserung. Eines der Modelle verursachte sogar eine Verschlechterung, indem zusätzliche Eigenschwingungen in der Antivibrations-Unterlage auftraten. Es blieb uns keine andere Möglichkeit, das Wägeproblem zu lösen, als bessere Wägetische herzustellen.

Unsere Idee war nun die, sehr schwere Tischplatten mit entsprechend großem Trägheitsmoment zu benützen und mittels einer speziellen Federung und Dämpfung eine Übertragung der Schwingungen auf die Waagen zu verhindern. Der Erfolg war überraschend gut. Seither, d. h. seit über drei Jahren, können wir an unseren Mikrowaagen, die alle auf neuen Wägetischen stehen, gar keine Vibrationen und Erschütterungen mehr feststellen.

Die Wägetischplatte ist aus Kunststein und wiegt zirka 200 kg. Die Dämpfungsfedern (4 Stück) sind dieser Belastung angepaßt und in

Federbüchsen, die mit einer außerordentlich zähflüssigen, pechartigen Masse ausgefüllt sind, eingebettet*.

Die zirka 100 mm hohen Spiralfedern werden durch die Belastung um zirka 10 bis 15% zusammengepreßt. Die Dämpfungsmasse ist so zäh, daß sie beim Umkehren des Federbechers erst nach Tagen erwähnenswert zu

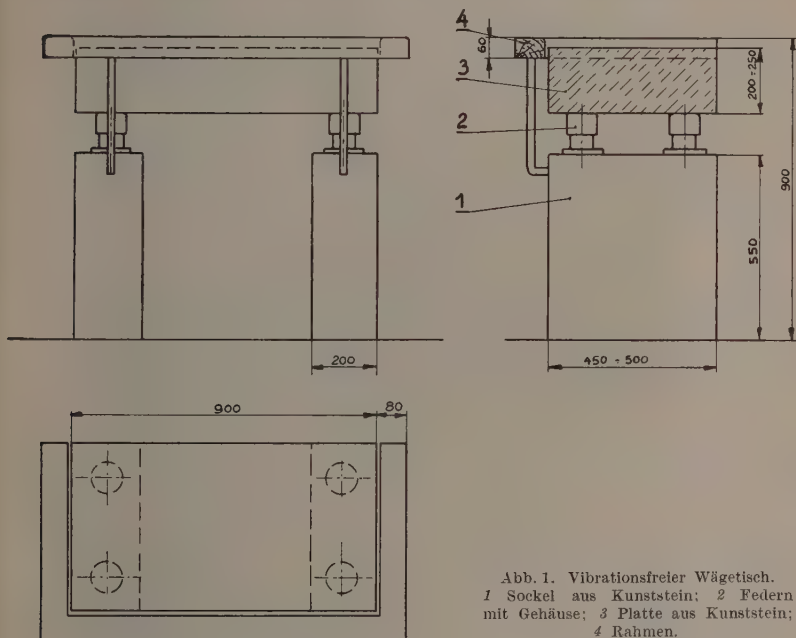


Abb. 1. Vibrationsfreier Wägetisch.
1 Sockel aus Kunststoff; 2 Federn mit Gehäuse; 3 Platte aus Kunststoff; 4 Rahmen.

fließen beginnt. Es handelt sich um ein Normen-Bitumen mit folgenden Daten:

Erweichungspunkt a) Ring und Kugel	38—44°
b) Nach <i>Krämer-Sarnow</i>	25—30°
Brechkpunkt nach <i>Fraaß</i>	unter—15°
Tropfpunkt nach <i>Ubbelohde</i>	48—57°
Eindringungstiefe bei 25°	180—200 mm**

Die montierte Wägetischplatte soll erst bei stärkerem Druck mit der Hand, wenn auch nur wenig, nachgeben. Um jeden unerwünschten Druck auf die Wägetischplatte von oben und von der Seite auszuschalten,

* Die Spezialfedern, Federbüchsen und die Dämpfungsmasse haben wir von der Firma Vapor AG., Zug, Schweiz, bezogen.

** Die Angaben über die Eigenschaften des Normen-Bitumens, der Dämpfungsmasse, verdanken wir ebenfalls der Firma Vapor AG.

haben wir einen Holzrahmen um den Wägetisch befestigen lassen. Dieser verhindert auch, daß sich jemand an die Wägetischplatte anlehnt. Zugleich gibt der Rahmen Gelegenheit, Schreib- und Arbeitsunterlagen daran zu befestigen (s. Abbildung).

Zusammenfassung.

Es wird ein vibrationsfreier Wägetisch für Mikrowaagen beschrieben. Die sehr schwere Wägetischplatte ruht auf vier angepaßten Spiralfedern, die in einer speziellen Dämpfungsmasse eingebettet sind.

Summary.

A table for precision balances is described which is insensitive to vibrations. The heavy plate of the table is supported by four suitable springs which are embedded in a highly viscous damping material.

Résumé.

On décrit une table de pesée exempte de vibrations pour des balances de précision. Le plateau de la table, très lourd, repose sur quatre ressorts à boudin adéquats eux mêmes enrobés dans une masse d'amortissement.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie und dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule (Technical University) Wien.

Anwendung des Ringofens in der Tüpfelkolorimetrie.

Von

Herbert Weisz.

(Eingelangt am 2. November 1954.)

Hohe Empfindlichkeit, Selektivität und — in vielen Fällen — Spezifität der Tüpfelreaktionen legten es nahe, diese Arbeitstechnik zu quantitativen oder zumindest semiquantitativen Untersuchungen heranzuziehen. Der Vergleich der Farbintensität eines Tüpfelfleckes mit der Farbintensität eines unter gleichen Bedingungen hergestellten Tüpfels einer Standardskala erlaubt die Schätzung der Konzentration der Probelösung und damit, bei bekanntem Volumen, eine Mengenschätzung der gelösten Substanz. Selbstverständlich ist es auch möglich, die entsprechenden Reaktionen auf der Tüpfelplatte durchzuführen, was aber bedeutet, daß die Standardskala jedesmal neu hergestellt werden muß. *Tananaeff* prägte 1928 für diese Analysenmethodik den Namen Tüpfelkolorimetrie. *Kisser* und *Lettmayr*¹ wandten tüpfelkolorimetrische Methoden zur Untersuchung von biologischen Materialien an. *Yagoda*² brachte mit dem von ihm entwickelten confined spot test paper einen wesentlichen Fortschritt: Durch geeignete Substanzen (Harze, Wachse) werden kreisrunde Flächen des Tüpfelpapieres von genau definiertem Ausmaß ausgespart, wodurch Tüpfelflecke von gleicher Form und Größe hergestellt werden können. *Schaefer*³ veröffentlichte 1937 die Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe der Jenaer Glastüpfelplatte; damit ist es möglich, die Untergrundfarbe dem zu untersuchenden Farbton anzupassen. Nachteilig ist hingegen, daß, wie bei jeder Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Tüpfelplatte, die Standardskala jedesmal neu hergestellt werden muß. *P. E. Wenger* und Mitarbeiter haben in zahlreichen Veröffentlichungen⁴ ein anderes Prinzip der Tüpfelkolorimetrie bearbeitet: Es wird diejenige Verdünnung der Probelösung ermittelt, bei der die entsprechende Reaktion eben noch positiv ausfällt. Wenn — selbstverständlich unter Einhaltung der gleichen Bedingungen — die Erfassungsgrenze der Reaktion bekannt ist,

läßt sich so die Konzentration des betreffenden Ions in der Probelösung ermitteln. Solcherart werden mit einer Probelösung mehrere verschiedene Reaktionen ausgeführt, wodurch der Einfluß eventuell vorhandener störender Faktoren weitgehend ausgeschaltet werden kann. *Feigl*⁵ gibt einen Überblick über Durchführung, Probleme und Aufgaben der Tüpfelkolorimetrie.

Da die von mir kürzlich beschriebene Ringofenmethode⁶ es nun ermöglicht, ringförmige „Tüpfelflecke“ von geringer Dicke (0,1 bis 0,3 mm) und genau definiertem Durchmesser zu erhalten — weitgehend unabhängig von der Anzahl der Probetropfen und somit vom Volumen der aufgebrauchten Probelösung —, versuchte ich, diese Methodik zu tüpfelkolorimetrischen Untersuchungen heranzuziehen. Auf diese Möglichkeit wurde schon einmal an dieser Stelle hingewiesen⁷. Hier seien nun einige Ergebnisse dieser Arbeit mitgeteilt.

Die benötigten Gerätschaften, vor allem der Ringofen selbst, die Kapillarpipette und die Technik der Herstellung von Ringen, wurden bereits eingehend beschrieben⁶.

Die Ermittlung der Konzentration des gesuchten Ions in der Probelösung erfolgt auch hier in der Weise, daß die Farbintensität des „Tüpfelfleckes“ — hier also des Ringes — mit der von Standardringen verglichen wird. Der Vergleich erfolgt ohne Zuhilfenahme eines Photometers nur mit dem Auge. Da aber, wie schon erwähnt, alle Ringe die gleiche Größe haben, unabhängig von der Anzahl der Probetropfen, werden mehrere Ringe mit verschiedener Zahl von Probetropfen hergestellt, entwickelt und mit der Standardskala verglichen. Dadurch werden die Schätzungsfehler verringert. Die Schwierigkeit bei der Tüpfelkolorimetrie ist ja immer die richtige Zuordnung des Probefleckens zur Standardskala, da die Farbdifferenzen zwischen den einzelnen in ihrer Konzentration benachbarten Vergleichsproben meist nur sehr gering sind. Bei der hier zu beschreibenden Technik ist es nicht nötig, den Probering der Standardskala genau zuzuteilen; da mehrere Ringe der gleichen Probelösung mit der Standardskala verglichen werden, wird das Resultat durch Fehlerkompensation trotzdem genügend exakt.

Zur Herstellung der Standardskala wird nur eine einzige Standardlösung benötigt, da auch die Standardringe sich nur durch die Anzahl der Tropfen, aus denen sie entwickelt wurden, unterscheiden. Auch die Größe der Tropfen ist nicht wesentlich, vorausgesetzt, daß sie in allen Fällen das gleiche Volumen haben. Dies kann mit der früher von mir beschriebenen (l. c., S. 377, Abb. 1) Kapillarpipette ohne weiteres erreicht werden. In unserem Laboratorium arbeiten wir mit Pipetten, die etwa 1,5 μ l fassen.

Da bei der Tüpfelkolorimetrie, wie bei jeder Art von Kolorimetrie überhaupt, die Farbunterschiede nur innerhalb eines bestimmten Konzen-

trationsbereiches genügend unterschiedlich und damit geeignet sind, ist die Wahl der Konzentration der Standardlösung von Bedeutung. Diese hängt ab:

1. von der anzuwendenden Reaktion;
2. von der Tropfengröße, da von dieser ja wieder die Menge der gelösten Substanz abhängig ist.

Die geeignete Konzentration der Standardlösung ist durch Versuche zu ermitteln. Als Anhaltspunkt kann dienen, daß die beste Konzentration immer in jenem Bereich zu finden ist, wo ein Tropfen — abhängig also von der benützten Pipette — eine gerade noch deutliche Reaktion liefert. Im folgenden sei am Beispiel der semiquantitativen Bestimmung des Eisens die Durchführung einer tüpfelkolorimetrischen Analyse mit Hilfe der Ringofenmethode beschrieben.

Eisen.

Zur Bestimmung des Eisens wird die Reaktion mit Kaliumferrocyanid herangezogen. Die Tropfengröße beträgt etwa $1,5 \mu\text{l}$. Als Standardlösung dient eine Lösung von Eisen-III-chlorid, die $0,1 \text{ mg Fe/ml}$ enthält.

1 Tropfen dieser Standardlösung wird mittels der Kapillarpipette in die Mitte eines Rundfilters aufgebracht. Ich verwende zu quantitativen Bestimmungen Filter von Schleicher u. Schüll, Nr. 589², $5,5 \text{ cm } \varnothing$, Weißband. Sodann wird mit Hilfe des Ringofens alles Eisen mit $0,1\text{-n}$ Salzsäure in die Ringzone gewaschen, wozu etwa 10 Tropfen Waschflüssigkeit nötig sind. Es sei hier darauf hingewiesen, daß es wichtig ist, genau von der Mitte des Tüpfels zu waschen, was dadurch wesentlich erleichtert wird, daß man mit einem Bleistift vorher einen Punkt auf dem Filterpapier markiert; genau auf diesem Punkt setzt man die Kapillarpipette mit dem Tropfen der Standardlösung auf. Wenn man die Pipette mit der Waschflüssigkeit ebenfalls auf diesen Punkt aufsetzt, dann ist die Gewähr gegeben, daß die Extraktion genau aus der Mitte erfolgt. Auch zum Aufbringen mehrerer Tropfen, wie es ja zur Herstellung der Standardskala notwendig sein wird, ist dieser kleine Kunstgriff nötig.

Wenn alles Eisen in den Ring gewaschen ist, wird das Filter getrocknet; das trockene Filter wird kurz über Salzsäure und zur Oxydation über Bromwasser geräuchert, mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Kaliumferrocyanid besprüht, nochmals kurz über Salzsäure geräuchert und gründlich mit Leitungswasser gewaschen. Ein gleichmäßiger, deutlicher, aber schwacher Ring von Berlinerblau ist sichtbar. Hernach läßt man an der Luft trocknen; dies erwies sich als besser, da das Trocknen im Trockenschrank die Farbe verändern kann. Dieser Ring wird als Nr. 1 der Standardskala bezeichnet. In gleicher Weise werden nun Ringe mit

2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen hergestellt und mit Nr. 2, 4, 6, 8, 10 bezeichnet. Damit ist die Standardskala vollständig. Ringe mit höherer Tropfenzahl zu entwickeln, hat keinen Zweck, da die Farbunterschiede dann nur mehr bei größeren Mengenunterschieden deutlich genug ausfallen. Die Skala von 1 bis 10 reicht auch vollständig aus. Die Herstellung dieser Standardskala nimmt etwa 30 Minuten in Anspruch. Diese Standardskala ist lange Zeit haltbar und kann selbstverständlich immer wieder zum Vergleich herangezogen werden, sofern man nur unter gleichen Bedingungen arbeitet (Tropfengröße, Reagens).

Nunmehr wird mit 1 Tropfen der Probelösung in gleicher Weise ein Ring hergestellt. Es ergeben sich dann drei Möglichkeiten:

1. der Ring ist schwächer als Standardring Nr. 1;
2. der Ring ist zu stark, fällt also nach der anderen Seite hin aus der Skala heraus;
3. der Ring paßt gerade in die Skala.

ad 1: Wenn die Probelösung also verdünnter ist als die Standardlösung, wird man mehrere Tropfen aufbringen und so in den Skalenbereich kommen.

ad 2: Die Probelösung ist mehr als zehnfach konzentrierter als die Standardlösung; daher muß die Probelösung verdünnt werden.

ad 3: Dies bedeutet, daß die Konzentration des gesuchten Ions — hier des Eisens — zwischen 0,1 und 1 mg/ml liegt. Dies wird meistens der Fall sein, da man ja durch die Wahl der Einwaage und des Lösungsvolumens den annähernden Konzentrationsbereich wie bei jeder Analyse frei wählen kann.

Es hätte sich nun in unserem Falle gezeigt, daß der aus dem Probetropfen entwickelte Ring (der Kürze halber im folgenden als Probering bezeichnet) etwa dem Standardring Nr. 2 der Größenordnung nach entspricht. Dann werden noch zwei Ringe mit 2 und 3 Probetropfen hergestellt und entwickelt. Die Wahl der Anzahl an Probetropfen hat mit Vorteil immer so zu erfolgen, daß ein möglichst weiter Bereich der Standardskala umfaßt wird. Dies ist unschwer festzustellen, wenn man den ersten in die Skala fallenden Ring einmal verglichen hat. In der Regel werden drei Ringe vollständig genügen. Eine größere Zahl von Ringen erhöht natürlich die Genauigkeit. Alle angeführten Beispiele wurden jedoch mit nur drei Ringen ausgeführt.

Die drei Ringe werden nun mit der Skala verglichen. Dies kann durch bloßes Betrachten geschehen. Durch Erhöhung der Transparenz des Papierses, beispielsweise durch Paraffinöl, wird namentlich bei Durchsicht die Farbe der Ringe noch deutlicher sichtbar. Auch durch epidiaskopische Projektion — Standardskala und Proberinge werden gleichzeitig projiziert — kann der Farbvergleich mit Vorteil erfolgen. In den meisten Fällen aber wird man wohl ohne jedes Hilfsmittel vergleichen.

Es wurde nun gefunden, daß der Ring aus 1 Tropfen etwa dem Standardring Nr. 2 entspricht, mit 2 Tropfen liege er zwischen den Standardringen Nr. 4 und 6 näher zu 4, etwa 4,5, mit 3 Tropfen bei Standardring Nr. 8.

1 Tropfen.....	2
2 „	4,5
3 „	8
6 Tropfen.....	14,5

Hierauf werden die Tropfenzahlen ($1 + 2 + 3 = 6$) und die Nummern der Standardringe ($2 + 4,5 + 8 = 14,5$), die ja den Tropfen an Standardlösung in diesen Ringen entsprechen, addiert. 6 Probetropfen ergeben 14,5; das bedeutet, daß ein Probering aus 6 Tropfen einem Standardring mit 14,5 Tropfen theoretisch entspräche, sofern dieser noch differenzierbar wäre. In dieser Zahl sind die Fehler bereits weitgehend eliminiert. Durch Division $14,5:6 = 2,41$ erhält man jene Zahl, die angibt, um wieviel mal konzentrierter die Probelösung an Eisen ist als die Standardlösung. Durch Multiplikation des Gehaltes der Standardlösung mit dieser ermittelten Zahl erhält man die Konzentration der Probelösung:

$$2,41 \cdot 0,1 = 0,241 \text{ mg Fe/ml.}$$

Die tatsächliche Konzentration war in diesem Fall 0,23 mg Fe/ml. Es war also nicht nötig, genau zu schätzen. Hätten wir bei Probering aus 2 Tropfen statt 4,5 nur 4 geschrieben, was ja fast näherliegend gewesen wäre bei „4 bis 6, näher zu 4“, so hätte sich ergeben: $14:6 = 2,33$, also 0,233 mg Fe/ml, was sogar noch besser gewesen wäre. Der Fehler betrug hier (0,24—0,23) etwa 4%.

Ein zweites typisches Beispiel: Ein Probering mit 1 Tropfen ergäbe Übereinstimmung mit der Skala etwa zwischen Nr. 4 und 6. In diesem Falle wäre es unmöglich, einen Ring mit 3 Tropfen zu entwickeln, da dieser nicht mehr im Skalenbereich Entsprechung fände. Auch mit 2 Tropfen käme man in ein Bereich nahe am Ende der Skala. Hier ist es offenbar günstig, die beiden anderen Ringe mit $\frac{1}{2}$ bzw. $1\frac{1}{2}$ Tropfen herzustellen und zu entwickeln. Da aber der Pipetteninhalt nicht genau definiert ist, ist es nicht möglich, einen Tropfen mit genau dem halben Volumen zu erzeugen. Daher wendet man mit Vorteil folgenden Kunstgriff an: 1 Tropfen wird statt auf 1 Filter auf 2 aufeinanderliegende Filter aufgebracht, diese beiden Filter werden zusammen auf den Ringofen gelegt und wie üblich ausgewaschen. Hierzu ist es in diesem Falle natürlich nötig, länger, d. h. mit mehr Waschflüssigkeit, zu waschen. Ist alles Eisen in die Ringzone beider Filter gewaschen, werden die beiden Filter voneinander abgehoben und getrocknet. Jedes der Filter enthält nunmehr in der Ringzone die Hälfte des im Probetropfen enthaltenen

gewesenen Eisens. Die Teilung erfolgt so mit genügend großer Genauigkeit. In analoger Weise werden Ringe mit $1\frac{1}{2}$ Tropfen erzeugt, indem man 3 Tropfen auf zwei Filter aufbringt und auswäscht. Ein Beispiel hierzu:

$\frac{1}{2}$ Tropfen.....	2—4	3
1 Tropfen	4—6	5
$1\frac{1}{2}$ Tropfen.....	6—8	7
3 Tropfen		15
daher $15:3 = 5$		
Konzentration 0,5 mg Fe/ml;		
enthalten waren 0,46 mg Fe/ml.		

Die Durchführung einer solchen tüpfelkolorimetrischen Bestimmung ist tatsächlich sehr einfach und dauert nicht länger als 10 Minuten. Die Mengen an Probe, die dafür benötigt wurden, waren im ersten Beispiel 6 Tropfen, im zweiten 3 Tropfen von etwa $1,5\ \mu\text{l}$, d. h. also 9 bzw. $4,5\ \mu\text{l}$ Probelösung. Bei den beiden vorliegenden Konzentrationen daher also nur je etwa $2\ \mu\text{g}$ fester Probenanteil.

Die folgende Tabelle gibt einige Beispiele; die ersten beiden wurden bereits detailliert besprochen.

Tabelle 1. Eisen.

Nr.	Entsprechend Standard bei Probetropfenzahl							Konzentration in mg/ml	
	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	3	4	5	ermittelt	vorhanden
1		2		4,5	8			0,241	0,23
2	3	5	7					0,50	0,46
3		2		5		9		0,228	0,21
4	1,5	4		9				0,41	0,43
5	1	3,5		8				0,35	0,32
6		1			2		4	0,08	0,09

Nickel.

In gleicher Weise wurde eine Nickelskala hergestellt.

Standardlösung: 0,11 mg Ni/ml.

Standardringe mit 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen in üblicher Weise herstellen, trocknen, hierauf über Ammoniak räuchern, mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung⁸ besprühen und trocknen lassen. Unter denselben Bedingungen werden Probenringe hergestellt. Tabelle 2 zeigt einige Beispiele.

Kobalt.

Standardlösung: 0,1 mg Co/ml.

Die Standardskala wird wieder hergestellt aus 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen.

Tabelle 2. Nickel.

Nr.	Entsprechend Standard bei Probetropfenzahl							Konzentration in mg/ml	
	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	3	5	7	ermittelt	vorhanden
1					2	3	4	0,066	0,055
2	2	3		8				0,40	0,38
3		0,5			3	5,5		0,11	0,10
4	3,5	6,5	9					0,7	0,7
5	2,5	4		9				0,48	0,44
6	2	3		7				0,37	0,33

Entwickelt wurden die getrockneten Ringe durch Sprühen mit einer 0,5%igen acetonischen Lösung von α -Nitroso- β -Naphthol⁹. Nach dem Trocknen werden die Filter in verd. Ammoniak (1:5) gebadet und mit Leitungswasser gewässert. Dadurch wird überschüssiges Reagens aus dem Papier gewaschen, wodurch die störende Gelbfärbung durch α -Nitroso- β -Naphthol vermieden wird.

In gleicher Weise werden Probenringe hergestellt, entwickelt und nachbehandelt. Tabelle 3 zeigt wieder einige Beispiele.

Tabelle 3. Kobalt.

Nr.	Konzentration in mg/ml	
	ermittelt	vorhanden
1	0,216	0,22
2	0,3	0,3
3	0,19	0,21
4	0,51	0,55

Kupfer.

Zur Bestimmung des Kupfers wurde eine 1%ige alkoholische Lösung von Benzoinoxim¹⁰ verwendet. Auch eine 1%ige alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoffsäure¹¹ lieferte, namentlich bei niedrigerer Konzentration an Kupfer, gute Resultate. Am günstigsten aber erwies es sich, die Entwicklung mit einer schwach salzsauren Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser vorzunehmen. Dieses Verfahren sei hier beschrieben:

Die Filter mit dem in eine Ringzone gewaschenen Kupfer werden in schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser gebadet; hierauf wird gründlich mit Leitungswasser, anschließend kurz mit dest. Wasser gespült und in einer 1%igen Silbernitratlösung nachentwickelt: Eine dem Kupfersulfid äquivalente Menge von Silbersulfid wird dadurch auf dem Papier im Ring niedergeschlagen. Nachher wird kurz in dest. Wasser gewaschen, gründlich in Leitungswasser gespült und getrocknet. Die so erhaltene Skala zeigt überaus deutlich differenzierbare Grautöne und ist ohne Veränderung haltbar. Das Auswaschen mit dest. Wasser ist offenbar wegen des Chlorgehaltes des Wiener Leitungswassers nötig, da dadurch fein verteiltes Silberchlorid im Papier entsteht, das beim Trocknen oder Belichten zerfallen und so das Papier bräunen würde. Durch das Waschen mit dest. Wasser vor und nach dem Baden in Silbernitratlösung wird dies vermieden.

Die Konzentration der Standardlösung beträgt 0,1 mg Kupfer pro ml.

Standardringe werden wieder mit 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen hergestellt und entwickelt. In gleicher Weise werden die Probenringe hergestellt und entwickelt. Zum Vergleich kommt also

Tabelle 4. Kupfer.

Nr.	Konzentration in mg/ml	
	ermittelt	vorhanden
1	0,29	0,28
2	0,23	0,22
3	0,28	0,30
4	0,13	0,14
5	0,6	0,6
6	0,077	0,08

eigentlich nicht Kupfersulfid, sondern eine äquivalente Menge Silbersulfid. Tabelle 4 zeigt wieder Ergebnisse einiger Beispiele.

Da hier Silbersulfid statt des eigentlich gesuchten Kupfersulfids zur Bestimmung herangezogen wird und Silbersulfid offenbar aus einer Reihe anderer Sulfide in äquivalenter Menge gebildet werden kann, wird es vielleicht möglich sein, mit Hilfe einer einzigen Standardskala — eben beispielsweise aus Kupferstandardlösung hergestellt — eine größere Zahl verschiedener Ionen, die unlösliche Sulfide zu bilden vermögen, zu bestimmen; dazu wird es nötig sein, mit entsprechenden Umrechnungsfaktoren zu rechnen. Wie weit diese Methode brauchbare Resultate zu liefern vermag, werden weitere Versuche zeigen, worüber zu gegebener Zeit berichtet wird.

Die eben beschriebene Methode wurde für die vier genannten Ionen ausgearbeitet. Ohne Zweifel aber wird sie sich zur Analyse anderer Ionen gleichfalls eignen. Wesentlich ist, daß die zur Anwendung kommende Reaktion ein haltbares Reaktionsprodukt liefert, so daß sich eine haltbare Standardskala herstellen läßt; dies ist wohl eine wesentliche Erleichterung bei praktischen Arbeiten.

Entfernung störender Ionen.

Störend werden Begleitonen offenbar dann sein, wenn sie

1. gleichfalls mit dem Reagens eine gefärbte Verbindung liefern;
2. die Reaktion verzögern oder ungünstig beeinflussen;
3. durch ihre Eigenfarbe die Erkennung des Farbtones erschweren.

In den meisten Fällen wird es nicht nötig sein, störende Ionen gesondert zu entfernen, da dies auf dem Papier selbst geschehen kann:

a) Durch Fixierung im ursprünglichen Tüpfelfleck. Beispiel: Fe ist neben Cu zu bestimmen. Cu würde natürlich gleichfalls mit Kaliumferrocyanid reagieren und so die Farbe des Berlinerblau verändern. Cu kann aber mittels Schwefelwasserstoff im ursprünglichen Tüpfelfleck fixiert werden, wie das bei der qualitativen Anwendung des Ringofens ausführlich beschrieben wurde⁶. Das Eisen kann dann in den Ring gewaschen und dort mit Kaliumferrocyanid entwickelt werden.

b) Durch Herauslösung störender Ionen aus dem bereits entwickelten Ring. Beispiel: Nickel ist neben Eisen zu bestimmen. Vor dem Sprühen mit Dimethylglyoxim muß über Ammoniak geräuchert werden; dabei

entsteht Eisen-III-hydroxyd, das den nachfolgenden Vergleich der Farbe des Nickeldimethylglyoxims selbstverständlich stören würde. Der bereits entwickelte Ring wird in Tartratlösung gebadet, wodurch das störende Eisen-III-hydroxyd entfernt wird.

In jenen Fällen aber, wo das störende Ion in übergroßer Konzentration (viel höher als die des zu bestimmenden Ions) vorhanden ist und es daher geboten ist, dieses vorher zu entfernen, kann dies mit Hilfe mikroanalytischer Methoden in einfacher Weise geschehen.

Diese Methode der Ausführung semiquantitativer Analysen wird wie jede Art von Tüpfelkolorimetrie dort mit Vorteil verwendet werden können, wo größere Genauigkeit nicht erforderlich ist, wo die geringe zur Verfügung stehende Probenmenge keine andere Art der Analyse zuläßt und schließlich dort, wo man sich, gegebenenfalls vor Durchführung einer exakten Analyse, durch orientierende Versuche ein Bild über die Zusammensetzung der Probe machen will.

Große Schnelligkeit — die Analyse eines Ions dauert kaum je länger als 10 bis 20 Minuten —, große Einfachheit — keine besondere Einrichtung ist erforderlich —, und vor allem geringste Probenmengen lassen es aussichtsreich erscheinen, diese Methode für spezielle Zwecke der Analyse auszuarbeiten.

Dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. *Robert Strebinger*, möchte ich für die Förderung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ, ergebenst danken. Weiters möchte ich der *Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie* für die Verleihung eines Förderungspreises danken, durch den meine Arbeit wesentlich unterstützt wurde.

Zusammenfassung.

Die bereits früher beschriebene Ringofenmethode wurde zu tüpfelkolorimetrischen Analysen verwendet. Mehrere Ringe mit verschiedener Zahl von Probetropfen wurden hergestellt und mit Standardringen verglichen. Es ist nicht nötig, genau zu schätzen. Eine annähernde Zuordnung der Proberinge zu den Standardringen reicht aus, um brauchbare Resultate zu erhalten. Als Beispiele wurden beschrieben: Die Bestimmung des Eisens mit Kaliumferrocyanid, des Nickels mit Dimethylglyoxim, des Kobalts mit α -Nitroso- β -Naphthol, des Kupfers mit Schwefelwasserstoffwasser und Umwandlung des Kupfersulfids in eine äquivalente Menge Silbersulfid. — Die Abtrennung störender Ionen kann in den meisten Fällen auf dem Papier selbst erfolgen.

Summary.

The ring furnace method already described was employed for spot colorimetric analyses. Several rings with different numbers of sample drops were

prepared and compared with standard rings. An exact estimate is not necessary. An approximate coordination of the test rings to the standard rings is adequate for obtaining usable results. Examples described include determination of: iron with potassium ferrocyanide, nickel with dimethylglyoxime, cobalt with α -nitroso β -naphthol, copper with hydrogen sulfide water and conversion of the copper sulfide into its equivalent of silver sulfide. In most cases, the removal of interfering ions can be accomplished on the paper itself.

Résumé.

On utilise pour des analyses colorimétriques à la goutte, la méthode du four annulaire déjà décrit. On a obtenu plusieurs anneaux avec des gouttes d'essai différentes et on les compare à des anneaux étalons. Il n'est pas nécessaire d'opérer d'une façon précise. Une comparaison approchée des anneaux de la substance et de l'étalon suffit pour obtenir des résultats utilisables. Comme exemples, on décrit: le dosage du fer avec le ferrocyanure de potassium, du nickel avec la diméthylglyoxime, du cobalt avec l' α -nitroso β -naphthol, du cuivre avec la solution d'hydrogène sulfuré et la transformation du sulfure de cuivre en la quantité équivalente de sulfure d'argent. La séparation des ions gênants peut, dans la plupart des cas, s'effectuer sur le papier lui-même.

Literatur.

- ¹ J. Kisser und K. Lettmayr, Mikrochem. 12, 235 (1932).
- ² H. Yagoda, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 9, 79 (1937).
- ³ H. Schaefer, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 144 (1937).
- ⁴ P. Wenger und Mitarb., Helv. Chim. Acta 29, 1698 (1946); 30, 1636 (1947); 31, 290 (1948); 32, 1865 (1949); Bull. soc. chim. France 15, 517 (1948); Analyt. Chim. Acta 1, 190 (1947).
- ⁵ F. Feigl, Laboratory Manual of Spot Tests, New York: Academic Press. 1943. S. 244.
- ⁶ H. Weisz, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 140, 376.
- ⁷ H. Weisz, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 460.
- ⁸ L. Tschugaeff, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2520 (1905).
- ⁹ F. Feigl und R. Stern, Z. analyt. Chem. 60, 31 (1921).
- ¹⁰ F. Feigl, Mikrochem. 1, 76 (1923).
- ¹¹ Pr. Ráy, Z. analyt. Chem. 79, 94 (1929).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Mikrochemie-Tagung Wien 1955.

(2. Mitteilung.)

Wie schon bekanntgegeben, findet vom 12. bis 17. Juli 1955 die Mikrochemie-Tagung in Wien als Veranstaltung des Vereins Österreichischer Chemiker und der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie statt. Entsprechend dem das Gesamtgebiet der Mikrochemie umfassenden Rahmen dieser Tagung ist auch die Teilnahme der Fachkollegen aus dem Gebiet der Spektrochemie vorgesehen. Wir erlauben uns, über die Gestaltung der Tagung folgende Mitteilungen bekanntzugeben:

Programm:

Vorläufig sind folgende Veranstaltungen geplant:

Dienstag, 12. Juli,

9.00 Uhr: Feierliche Eröffnung der Tagung

Ehrungen

1. Hauptvortrag

Mittagspause

14.30—18.00 Uhr: Wissenschaftliche Vorträge

20.00 Uhr: Gemeinsames Abendessen aller Teilnehmer auf
Einladung der Tagungsleitung im Palais Auersperg

Mittwoch, 13. Juli,

9.00—12.30 Uhr: Wissenschaftliche Vorträge

Mittagspause

14.30—18.00 Uhr: Wissenschaftliche Vorträge

Donnerstag, 14. Juli: Tagesausflug in die Wachau. Gemeinsame Fahrt mit dem Sonderzug nach Melk. Besichtigung des dortigen Barockstiftes und Mittagessen. Nachmittags Rückfahrt mit Donaudampfer nach Wien. Ankunft dort um 19.00 Uhr. Gegebenenfalls anschließend Heurigenpartie.

Tuesday, July 12,

9.00 hours: Solemn opening of the Meeting
Citations of merit
First main lecture

14.30–18.00 hours: Scientific lectures
recess

20.00 hours: Joint Dinner of all participants at Auersperg
Palace by invitation of the Meeting Committee

Wednesday, July 13,

9.00–12.30 hours: Scientific lectures
recess

14.30–18.00 hours: Scientific lectures

Thursday, July 14: Excursion to the Danube Valley (Wachau) by
special train. Visit of the famous baroque Abbey
of Melk. Lunch. Return to Vienna by steamboat
in the afternoon. Arrival at 19.00 hours. After-
wards Viennese "Heurigen" party if desired.

Friday, July 15,

9.00–12.30 hours: Scientific lectures
recess

14.30–18.00 hours: Scientific lectures

Saturday, July 16,

9.00–11.30 hours: Scientific lectures

11.30 hours: Solemn final meeting

20.00 hours: Banquet for all participants by invitation of the
Mayor of the City of Vienna

Sunday, July 17: Excursions to the surroundings of Vienna

During the Meeting there will be conferences of the Commission for
Microchemical Techniques and of the Subcommission for the Standardiza-
tion of Microchemical Apparatus (IUPAC).

Immediately before the Meeting, in the afternoon of Monday, July 11,
there will be a general assembly of the Association of Austrian Chemists;
a business meeting and a lecture meeting will be considered.

Furthermore the general assembly of the Austrian Society of Micro-
chemistry will be held in the time of the Congress. The exact date will
be made known later.

From Monday, July 12, on until Saturday, July 16, there will be an
exhibition of microchemical apparatus at the Second Chemical Laboratory
of the University which the participants of the Meeting may wish to visit.

An appropriate program for ladies is planned as well.

Tourist Office and Participation Fees:

The official representation of the Congress has been assigned to the tourist office Wagons Lits//Cook. All participants are requested to address themselves to the next agency of this house for all formalities concerning journey or voyage, accommodations, and payment of fees. In case you may wish to cancel your participation at the Meeting, the next agency of Wagons Lits//Cook or the Secretariate of the Association of Austrian Chemists, 9, Eschenbachgasse, Vienna, 1, must be informed by May 31, 1955 at the latest.

The participation fee for foreigners is \$ 8,—, for Austrian or foreign members of the Association of Austrian Chemists or the Austrian Society of Microchemistry S 50,—, for Austrian non-members S 100,—.

Congress Languages:

Lectures may be held in one of the following languages: German, English, French, Italian, Spanish.

Lectures:

For the benefit of better understanding and the fostering of fruitful discussions, the Meeting Committee intends to provide each participant with preprints of all the lectures two or three weeks before opening of the Meeting. These copies will be given to each participant after he has officially entered his name for participation and paid his fees.

For this purpose all lecturers are requested in their own interest to send the manuscripts of their lectures along with a not-too-short summary to the editors office of "Mikrochimica Acta" by March 15, 1955 at the latest (5, Mölkerbastei, Vienna, 1, Austria). All the lectures of the Meeting will be published in a special volume of this review.

As a great number of lectures is to be expected, there will be parallel meetings with a lecturing time of 20 minutes at the utmost, followed by a 15 minutes' discussion. Hence it is obvious that only short summaries of long lectures are to be held. Besides this lecturing program, discussions of topical scientific subjects are planned.

Further information referring to the Microchemical Meeting will be given in due course.

For the local committee:

F. Hecht M. K. Zacherl

Vienna, November 1954.

Journées de Microchimie à Vienne 1955.

(2ème information.)

Comme nous l'avons déjà communiqué, les Journées de Microchimie organisées par l'Association des Chimistes Autrichiens et la Société Autrichienne de Microchimie, auront lieu à Vienne du 12 au 17 juillet 1955. Le programme des Journées comprenant tout le domaine de la microchimie, il est aussi prévu la participation des Collègues s'intéressant à la spectrochimie. Nous nous permettons de donner, ci-dessous, des détails d'organisation:

Programme provisoire:

le mardi 12 juillet

à 9.00 heures: Inauguration solennelle des Journées
Distinctions honorifiques
1ère conférence plénière
récréation

de 14.30 à 18.00 heures: Conférences scientifiques

à 20.00 heures: Banquet officiel au Palais Auersperg offert
par le Comité d'organisation

le mercredi 13 juillet

de 9.00 à 12.30 heures: Conférences scientifiques
récréation

de 14.30 à 18.00 heures: Conférences scientifiques

le jeudi 14 juillet:

Excursion à Melk (Wachau), par train
spécial. Visite du monastère de Melk
(construit en style baroque). Déjeuner.
Dans après-midi retour à Vienne en bateau.
Arrivée à 19 heures, suivie, éventuellement,
d'une «Heurigenpartie».

le vendredi 15 juillet

de 9.00 à 12.30 heures: Conférences scientifiques
récréation

de 14.30 à 18.00 heures: Conférences scientifiques

le samedi 16 juillet

de 9.00 à 11.30 heures: Conférences scientifiques

à 11.30 heures: Séance solennelle de clôture

à 20.00 heures: Banquet pour tous les participants sur
invitation du bourgmestre de Vienne

le dimanche 17 juillet:

Excursion aux environs de Vienne

Pendant la semaine des Journées, il y auront aussi des réunions de la Commission des techniques microchimiques et de la Sous-Commission pour la standardisation des appareils microchimiques (IUPAC).

L'après-midi du lundi 11 juillet, c'est-à-dire juste avant les Journées de Microchimie, aura lieu l'Assemblée Générale de l'Association des Chimistes Autrichiens; il est prévu une séance administrative et une séance de travail.

En outre, pendant les Journées l'Assemblée Générale de la Société Autrichienne de Microchimie se réunira. La date et l'heure précise de ces réunions seront communiquées plus tard.

On aura aussi la possibilité de visiter l'Exposition d'appareils microchimiques, organisée au 2ème Laboratoire chimique de l'Université de Vienne du lundi 12 juillet au samedi 16 juillet inclus.

Un programme spécial est prévu pour les dames accompagnant les participants.

Voyage et inscription:

La représentation officielle des Journées a été confiée aux Bureaux de voyage Wagons Lits//Cook. Les participants aux Journées voudront bien s'adresser à une agence de cette maison, afin d'y régler tout ce qui concerne le voyage, la réservation des chambres à Vienne et l'inscription. Les intéressés sont priés de se faire inscrire avant le 31 mai 1955, soit auprès de l'agence de Wagons Lits//Cook, la plus proche du lieu de leur domicile, soit auprès du Secrétariat Générale de l'Association des Chimistes Autrichiens, à 9, Eschenbachgasse, Vienne, 1er. Les droits d'inscription ont été fixés comme suit:

- a) pour les participants étrangers \$ 8,—,
- b) pour un membre de l'Association des Chimistes Autrichiens ou de la Société Autrichienne de Microchimie S 50,—,
- c) pour les participants autrichiens n'étant membres des Associations mentionnées sous b) S 100,—.

Langues officielles:

Les conférences pourront être tenues en allemand, anglais, français, italien ou espagnol.

Conférences:

Afin de donner aux participants la possibilité de suivre les conférences plus aisément et dans le but de rendre les discussions plus fructueuses, le Comité fera parvenir, deux ou trois semaines avant le début des Journées, à tout participant inscrit qui aura payé la cotisation, le texte de toutes les conférences prévues. A cet effet tous les rapporteurs sont priés

d'envoyer, avant le 15 mars 1955, à la rédaction de la «Mikrochimica Acta», 5, Mölkerbastei, Vienne, 1er, le manuscrit de son rapport, accompagné d'un résumé pas trop bref. Le comptes rendus des Journées seront édités dans un volume spécial de cette revue.

Comme il faut compter avec un nombre assez grand de conférences, des séances parallèles seront organisées; chaque conférence sera limitée à une durée de 20 minutes au maximum, suivie d'une discussion de 15 minutes. Il s'ensuit donc que les conférences trop longues doivent être abrégés. En dehors des conférences il y aura des discussions sur des sujets scientifiques actuels.

D'autres informations concernant les Journées de Microchimie seront données en temps utile.

Pour le Bureau local:

F. Hecht M. K. Zacherl

Vienne, Novembre 1954.

Buchbesprechungen.

G. Charlot: Qualitative Inorganic Analysis. A new physico-chemical approach. Englische Übersetzung von *R. C. Murray*. Mit 92 Abb., XI, 354 S. London: Methuen & Co. — New York: J. Wiley & Sons, Inc. 1954. Geb. £ 2/2/-.

Das Buch ist eine neue physikalisch-chemische Einführung in die qualitative Analyse und ein begrüßenswerter Versuch, die modernen Grundlagen der physikalischen Chemie an Hand praktischer Beispiele zu erläutern. Im ersten Teil des ausgezeichneten Werkes werden die Theorie des chemischen Gleichgewichtes der Reduktions- und Oxydationsvorgänge als Elektronenaustausch, der Säuren und Basen als Protonenaustausch, die Theorie der Komplexe in ihrer Abhängigkeit vom p_H , die Abhängigkeit der Redoxsysteme vom Säuregrad, die Eigenschaften von Niederschlägen und deren Löslichkeit in Abhängigkeit von der Acidität, die Indikatoren und Reagenzien nebst vielen anderen Details in kurzer und übersichtlicher Weise besprochen. Durch prägnante und klare Wiedergabe, durch Tabellen und übersichtliche Formelbilder unterstützt, gelingt es dem Verfasser, die Theorie am praktischen Beispiel zu erläutern und so eine kurze Einführung in die qualitative Analyse zu geben. Auch im 2. Teil, der sich mit den chemischen Eigenschaften und dem Nachweis der einzelnen Ionen befaßt, ist immer wieder die physikalische Chemie Leitgedanke der Ausführungen. Gleichgewichtskonstanten, Löslichkeitsprodukte, Normalpotentiale und in vielen Fällen auch die Formalpotentiale der einzelnen Reaktionen sind angeführt. Diese ermöglichen die genaue Berechnung des Potentialwertes auch dann, wenn durch die Abhängigkeit der Aktivitäten von der verwendeten Säure — wie z. B. seit langem für das Cer bekannt — das Oxydationspotential je nach dem anwesenden Anion verschieden sein kann. Hervorzuheben sind hier auch die vielen Diagramme, die übersichtlich und klar die Beziehung z. B. der Löslichkeit von Hydroxyniederschlägen zum p_H zeigen. Der 3. Teil umfaßt die Technik und Methodik der praktischen Durchführung der qualitativen Analyse. Hier wird versucht, unter Umgehung der klassischen Trennungsgänge und unter Verwendung der Milligramm- und Centigrammtechnik moderne Wege zu beschreiten. Die Angabe eines zu niedrigen Löslichkeitsproduktes von Aluminiumhydroxyd auf S. 156 oder die irrite Bezeichnung des Silbercyanids als wenig löslich in Ammoniak (S. 330) beeinträchtigen ebenso wie einige sonstige Druckfehler kaum den Wert des ausgezeichneten Buches. Es ist nicht nur eine vortreffliche Hilfe für den Studierenden zur Einführung in die qualitative Analyse, sondern es kann auch als Lehrbuch wärmstens empfohlen werden.

H. Balczó-Wien.

Chromatography. British Medical Bulletin, Vol. 10. No. 3. p. 161—252. Herausgegeben vom Medical Department des British Council. London 1954. 15 s.

Das British Medical Bulletin, dessen dritteljährlich erscheinende Folgen jeweils eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand eines für die Medizin relevanten Forschungsgebietes geben, widmet das letzte Heft des Jahres 1954 der Chromatographie. Eine Reihe namhafter britischer Forscher, an- und eingeleitet von *A. J. P. Martin*, der als Pionier der Verteilungschromatographie 1952 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet worden ist, trugen als Autoren kurzer zusammenfassender Aufsätze dazu bei, daß auf engem Raum eine reiche Sammlung wertvoller Informationen Platz fand. Die Einbuße an Einheitlichkeit und Vollständigkeit, die jede Darstellung eines Gebietes durch eine Vielzahl von Verfassern, deren jeder sein spezielles Interessengebiet umreißt, erleiden muß, wird hier weitgehend aufgewogen durch die hohe Qualität der Beiträge und durch die Vielseitigkeit der behandelten Themen: Diese reichen von allgemein-theoretischen Überlegungen bis zu praktisch-handwerklichen Anweisungen und schließen die Behandlung der wichtigsten Gruppen von Substanzen ein, die medizinisches Interesse besitzen und chromatographischer Analyse und Trennung zugänglich sind. Auf ansprechende Weise erreicht das vorliegende Heft ein doppeltes Ziel: Durch die Auswahl der besten Autoren wird die führende Rolle hervorgehoben, die britische Wissenschaftler bei der Erfindung, Entwicklung und Anwendung chromatographischer Methoden gespielt haben und spielen, und zugleich werden durch die Güte des Inhalts die Methoden selbst einem breiteren Kreis, vor allem medizinischer Leser, nahegebracht.

H. Tuppy-Wien.

R. E. Dodd und *P. L. Robinson*: **Experimental Inorganic Chemistry.** Mit 162 Abb., XII, 424 S. Amsterdam: Elsevier. 1954. Gln. £ 2/2-.

Dieses für den Anfänger gedachte Buch füllt eine zweifellos vorhandene Lücke in ausgezeichneter Weise aus und wird auch von dem in der Praxis tätigen Chemiker mit Erfolg benützt werden. Es enthält außer der Beschreibung der allgemeinen Operationen ausführliche Angaben über Temperaturmessung, automatische Temperaturkontrolle, sehr viel Wissenswertes über das Arbeiten mit Gasen, Vakuumtechnik und Anleitung zu den hierfür erforderlichen Glasbläserarbeiten, Schmiermittel usw. Besonders nützlich ist eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Trockenmittel und deren Klassifizierung nach Wirksamkeit und Regenerierbarkeit. Ein ausgedehntes Kapitel ist der Darstellung und Reinigung von Gasen und flüchtigen Verbindungen gewidmet. Das Kapitel „Wasser, Alkalien, Säuren, Lösungsmittel“ bringt sowohl Angaben über die reinen Substanzen, wie insbesondere über die Darstellung von Präparaten in Analysenqualität und die herkömmlichen „specifications“. Im Kapitel „Kolloide und disperse Systeme“ werden unter anderem Adsorptionsercheinungen, besonders Mitfällung und die Chemie der Radioelemente, speziell von Spuren, besprochen. Die Schilderung der physikalischen Methoden ist erschöpfend und vor allem durch die Besprechung elektrischer Messungen, Absorptions- und Ramanspektren, magnetischen Messungen, Röntgenspektren usw. wertvoll. Daran schließt sich ein kurzes Kapitel über Radiochemie.

Dem Ziel entsprechend, ein Buch für die Laboratoriumspraxis zu sein, sind sämtliche Angaben auf angelsächsische Verhältnisse zugeschnitten, so daß sich bei anderssprachigen Benützern öfters der Wunsch nach Berück-

sichtigung namentlich deutscher Reinheitsvorschriften und ähnliches einstellen wird. Auch für das dem Literaturnachweis gewidmete Kapitel gilt ähnliches. Abschließend folgt ein „Safety“ überschriebenes Kapitel, das eine Aufzählung von Gefahrenquellen, ihre Vermeidung und Anleitung zur ersten Hilfe bringt.

Beim Durchblättern fiel dem Ref. auf, daß die Darstellung von Substanzen mit einem definierten Kristallwassergehalt wie auch die von Komplexsalzen fehlt. Demgemäß ist auch unter den physikalischen Methoden die Tensionsanalyse nicht erwähnt, was bei einer Neuauflage leicht geschehen könnte. Vielleicht könnte bei dieser Gelegenheit auch die Chromatographie erwähnt werden.

Manchmal sollten die präparativen Angaben etwas ausführlicher sein, obwohl der offensichtliche Zweck dieser Kürze der ist, den Anfänger zum Studium der reichlich zitierten Originalliteratur zu veranlassen. Bei den Angaben zur Reinigung von Thionylchlorid hätte gut die wirkungsvolle Destillation über Bienenwachs erwähnt werden können.

Das Buch wird sicherlich seinen Zweck erfüllen und es ist ihm allgemeine Verbreitung zu wünschen.

W. Prodingner-Wien.

Clément Duval: Traité de micro-analyse minérale qualitative et quantitative.

Mit einem Vorwort von *Pierre Chevenard*. Teil I. Mit 112 Abb., 552 S.

Paris: Presses scientifiques internationales. 1954.

Im vorliegenden Band I wird die qualitative und quantitative Analyse folgender Elemente und Verbindungen behandelt: H, D, T, H_2O , D_2O , T_2O , H_2O_2 , Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, MsTh II. Jedem Element ist ein eigenes Kapitel gewidmet, das über natürliches Vorkommen, physikalische und chemische Eigenschaften, qualitative und quantitative Erkennungs- bzw. Bestimmungsmethoden, Trennungen und Löslichkeiten unterrichtet. Der Spektrographie ist namentlich bei der Besprechung der seltenen Erden ein breiter Raum vorbehalten. Die eingesehene Originalliteratur ist am Ende jedes Kapitels übersichtlich zusammengestellt. Es ist klar, daß nicht alle besprochenen Reaktionen im Laboratorium des Verfassers überprüft werden konnten, doch ist man überrascht, welch reichhaltiges Material der Verfasser und seine Mitarbeiter beige-steuert haben, so insbesondere physikalische Methoden und — last not least — Thermolysekurven. Besonders hingewiesen sei auf die Zusammenstellung der natürlichen und künstlichen Produkte, die überhaupt zur Analyse in Frage kommen, und der zweckmäßigsten Art, sie in Lösung zu bringen. Für viele wissenschaftliche und praktische Zwecke werden sich die Angaben, wie man am besten eine Standardlösung bestimmten Gehalts bereitet, als nützlich erweisen. Das Kapitel XXII, „Seltene Erden“, ist besonders dadurch wertvoll, daß es im Anfang eine kurz gefaßte physikalische Chemie der seltenen Erden bringt, in die viel historisches Material verwoben ist. Demgegenüber treten Angaben über die exakte analytische Trennung der seltenen Erden in den Hintergrund, so daß nur vereinzelt Angaben über die Trennung eines Oxydgemisches an Hand der zitierten Spezialliteratur aufgenommen wurden.

Man muß staunen, daß der vorliegende Band die Arbeit eines einzigen Autors ist. Wenn auch vielfach auf Resultate von Mitarbeitern zurückgegriffen werden konnte, stellt die Bearbeitung des Bandes eine Leistung dar, zu der man den Autor nur beglückwünschen kann.

Demgegenüber fallen kleine Schönheitsfehler kaum ins Gewicht. Zum Beispiel ist bei der Ca-Bestimmung mit Pikrolonsäure wohl die „Makro“-Trocknungsapparatur abgebildet, aber nicht erwähnt, daß bei „Mikro“-Bestimmungen zweckmäßig die *Emichs*chen Mikrofilterbecher verwendet werden. Die Wiedergabe der einzelnen Kristallreaktionen durch Zeichnungen hat wohl den Vorteil, daß nur typische Formen dargestellt werden, doch glaubt Ref. in diesem Zusammenhang auf die überzeugenden Mikrophotographien in den „Bildern zur qualitativen Mikroanalyse“ von *W. Geilmann* hinweisen zu dürfen.

Das Werk wird nicht nur dem Mikroanalytiker, sondern überhaupt dem Anorganiker wertvolle Anregungen geben und stellt nach Ansicht des Ref. eine wertvolle Bereicherung der Literatur dar, auf deren Fortsetzung — der zweite Band ist bereits in Druck — man mit Recht gespannt sein darf.

W. Prodinger-Wien.

Ernst Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. (Monographie Nr. 65 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“.) Mit 38 Abb. und 83 Tab., 138 S. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1954. DM 12,80.

Wohl selten hat ein ursprünglich nur für eine bestimmte Aufgabe geschaffenes Verfahren eine so universelle Bedeutung erlangt, wie die Wasserbestimmung nach *Karl Fischer*. Von 1935 bis 1939 nur von wenigen deutschen Chemikern auf Fragen der Lebensmittelchemie angewendet, wurde sie dann von den USA-Chemikern übernommen und in bewunderungswürdiger Weise ausgebaut.

Der Verfasser, der selbst an den weiteren Entwicklungsarbeiten maßgebend beteiligt ist, hat in dieser Monographie den dankenswerten Versuch unternommen, die theoretischen Grundlagen des Verfahrens übersichtlich darzustellen, die experimentelle Ausführung ausführlich zu schildern, sowie die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten zu besprechen. Die Karl-Fischer-Methode hat sich als elegantes und genaues Wasserbestimmungsverfahren sowohl in der anorganischen als in der organischen Chemie bewährt und wird seit einigen Jahren zusätzlich zur Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen verwendet.

Im ersten Teil der Monographie wird in sehr übersichtlicher und klarer Weise die Herstellung der Lösung, die Reinigung der Komponenten und die Titerstellung der Lösung beschrieben. Besonderes Gewicht wurde auch auf den Chemismus der Reaktion gelegt, der ja in engstem Zusammenhang mit der Beständigkeit der Karl-Fischer-Lösung steht. Deren Handhabung wird sehr eingehend geschildert, wobei der Verfasser auf seine eigenen Erfahrungen Bezug nimmt. Die Bestimmung läßt sich als visuelle, photometrische und als elektrometrische Titration ausführen. Seit etwa 10 Jahren wird die Bestimmung nach der Dead-Stop-Methode durchgeführt, die sich weitgehender Beliebtheit erfreut. Deshalb ist auch in dem betreffenden Abschnitt alles Wesentliche über die theoretische Deutung der Dead-Stop-Methode und ihre experimentelle Durchführung gesagt.

Aus dem zweiten Teil, „Anwendung“, sieht man, daß es kaum ein Gebiet der anorganischen und organischen Chemie gibt, in dem die Karl-Fischer-Titration nicht anwendbar wäre. Das gleiche gilt für die industrielle Chemie, die Lebensmittelchemie, die Chemie der Kunststoffe und Naturprodukte.

Man muß dem Verfasser dankbar sein, daß er die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung so ausführlich dargestellt und keine Mühe gescheut

hat, auf leicht vermeidbare Klippen bei der Anwendung aufmerksam zu machen.

Die Literatur ist bis Ende 1952 berücksichtigt und im Schrifttumsverzeichnis übersichtlich zusammengestellt.

Der Referent ist überzeugt, daß die Anwendung der Karl-Fischer-Methode durch die vorliegende Monographie, deren Anschaffung sich für jedes Laboratorium empfiehlt, wesentlich gefördert wird.

W. Prodinger-Wien.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles. Herausgegeben von *L. Zechmeister*. XI. Band. Mit 67 Abb., VIII, 457 S. Wien: Springer-Verlag. 1954. S 430,—, geb. S 448,—; DM 71,80, geb. DM 74,80; sfr 74,—, geb. sfr 77,40; \$ 17,20, geb. \$ 18,—.

Der vorliegende neue Band dieser wertvollen Schriftenreihe enthält acht ausführliche Abhandlungen über wichtige hoch- und niedermolekulare Naturstoffgruppen, von denen eine — die sechste — auf eine bestimmte Arbeitsmethodik ausgerichtet ist, nämlich die Säulenchromatographie in ihrer Anwendung auf das Studium der Struktur von Peptiden und Proteinen. *W. A. Schroeder* geht aber (auf insgesamt 47 Textseiten) gelegentlich auf andere Methoden ein, wo es der Zusammenhang erfordert, und zeigt, daß selbst diese überaus erfolgreiche Methodik für sich allein nicht ausgereicht hätte, um den heutigen Stand unseres Wissens um Peptid- und Proteinstrukturen zu erreichen.

Im ersten Artikel behandelt *St. Peat* (33 Seiten) die Chemie der Stärke (Amylose und Amylopectin, synthetische Versuche mit Exkursen auf die beteiligten Enzyme); der Mikroanalytiker vermißt hier im Abschnitt „Jodstärke“ ein Eingehen auf die Befunde von *Cramer*. Wir finden anschließend einen Abschnitt über neuere Ergebnisse auf dem Gebiet des Lignins und der Verholzung von *K. Freudenberg* (31 Seiten), in dem dieser hervorragende Förderer des Ligningebietes an einige in der vorliegenden Sammlung (Bd. 2 und 5) und anderswo erschienene Zusammenfassungen anschließt und insbesondere seine Anschauungen über die Ligninbildung begründet. In der dritten Abhandlung (35 Seiten) referieren *H. H. Inhoffen* und *K. Brückner* über Probleme und neuere Ergebnisse in der Vitamin D-Chemie (Konstitutionsfragen, synthetische Arbeiten, Stereochemie), anschließend folgt auf 47 Seiten eine Übersicht (von *H. Schmid*) über natürlich vorkommende Chromone; diese noch kleine Gruppe von Naturstoffen ist nicht nur in Umbelliferen und anderen Dikotyledonen nachgewiesen worden, sondern man kennt auch einen Vertreter aus einer Monokotyledone, so daß mit einer noch erheblich größeren Verbreitung und Bedeutung dieser auch physiologisch interessanten Stoffklasse gerechnet werden muß. 53 Seiten widmen dann *L. Pauling*, der neueste Nobelpreisträger für Chemie, und *R. B. Corey* der Konfiguration der Polypeptidketten in Proteinen, wobei naturgemäß den Faserproteinen mehr Raum gewidmet werden konnte. Nach dem schon oben erwähnten Referat von *Schroeder* folgen „Porphyrine in der Natur“ (*R. Lemberg*, 38 Seiten), wobei auch hier nach einer Beschreibung der Individuen ihre Biosynthese im Tier- und Pflanzenreich und ihr Schicksal im Stoffwechsel Interesse erregen. Der Band schließt mit einem Beitrag aus der Feder von *A. Albert* über die Pteridine, die oft fälschlich mit den Pterinen identifiziert werden (41 Seiten). Auch hier wird auf ihr physiologisches

Verhalten eingegangen; man findet einen schönen Abschnitt über ihre Spektren und eine Tabelle mit Synonymen.

Schon die Namen der Autoren bürgen für die Auswahl und die Qualität der Darstellung in den verschiedenen Stoffgebieten, und auch die traditionell vorzügliche Ausstattung des Bandes macht sein Studium zu einem Genuß. Bemerkenswert ist die nun schon sehr ins Auge fallende Verlagerung der Möglichkeiten für unsere Fragestellungen. Für den Mikrochemiker bringt der Band vielfache Anregung für den Ausbau seiner Methoden, ohne die die großen Fortschritte in der Chemie organischer Naturstoffe nicht hätten zustande kommen können.

F. Kuffner-Wien.

Stig Veibel: The Identification of Organic Compounds. A manual of qualitative and quantitative methods. 4. (1. englische) Aufl., 26 Abb., XV, 346 S. Kopenhagen: G. E. C. Gad. 1954.

Erfahrungsgemäß bietet die Identifizierung organischer Verbindungen oft erhebliche Schwierigkeiten, da spezifische Nachweisreaktionen in vielen Fällen nicht zur Verfügung stehen. Besonders für den Studierenden ist daher eine Einführung in dieses Gebiet der chemischen Analyse eine grundlegende Voraussetzung für die Arbeit im organischen Laboratorium. Das erstmalig in englischer Sprache erschienene Buch ruht auf jahrzehntelanger Erfahrung des Verfassers beim Unterricht in organischer Chemie an der Universität Kopenhagen und behandelt in 4 Hauptabschnitten die Prüfung der Substanzen auf Reinheit, die Elementaranalyse (vornehmlich qualitativ), die Ausführung von Vorproben und allgemeinen Reaktionen und schließlich den Nachweis und die Bestimmung funktioneller Gruppen. Der letzte Abschnitt ist natürlich bei weitem der umfangreichste und beschreibt die Untersuchung aller wichtigen Körperklassen der organischen Chemie. Trotz der Vielfalt des Gebotenen ist zwar Vollständigkeit weder angestrebt noch auch in dem vorliegenden Rahmen erreichbar, aber manche Tüpfelreaktionen scheinen dem Referenten gerade für die Identifizierung organischer Verbindungen doch so instruktiv und aufschlußreich, daß er deren Berücksichtigung in künftigen Auflagen vorschlagen möchte, zumal auf diesem Wege die Behandlung kleiner Substanzmengen vom Anfänger leicht erlernt werden kann. Überhaupt wäre wohl auf mikroanalytische und mikropräparative Verfahren näher einzugehen, die heute durchaus nicht mehr nur Angelegenheit des Spezialisten sind, sondern vielfach auch in pädagogischer Hinsicht als wertvoll betrachtet werden. Sehr zu begrüßen sind die bei allen einzelnen Nachweisreaktionen im Text angeführten Literaturangaben; denn so wird in wohlthuender Unterscheidung von sonstigen Laboratoriumshandbüchern dem Studierenden die eingehende Information nicht nur sehr erleichtert, sondern er wird dazu wohl auch angeregt.

M. K. Zacherl-Wien.



3 8198 313 599 233

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

